N° d'ordre :

THESE

présentée

à la FACULTE des SCIENCES de

l'UNIVERSITE de STRASBOURG

pour obtenir

le grade de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Claude GONDET

Ingénieur E.N.S.C.S.

ETUDE PAR AMORCAGE RADIOCHIMIQUE DE LA DEGRADATION OXYDANTE DE POLYOXYALKYLENES EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE DILUEE.

Soutenue le 13 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen

M.	J. PARROD	Président
Mme	BRIN	Examinateur
MM.	RIEHL	"
	MARCHAL	"

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547007_0001

N° d'ordre :

THESE

présentée

à la FACULTE des SCIENCES de

l'UNIVERSITE de STRASBOURG

pour obtenir

le grade de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Claude GONDET

Ingénieur E.N.S.C.S.

ETUDE PAR AMORCAGE RADIOCHIMIQUE DE LA DEGRADATION OXYDANTE DE POLYOXYALKYLENES EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE DILUEE.

Soutenue le 13 JUIN 1969 devant la Commission d'Examen :

M. J. PARROD, Président,

Mme BRINI, Examinateur,

MM. RIEHL, "

MARCHAL, "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, C. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON

Maître de Conférences Honoraire : R. WEILL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. gén . et Phys. nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Phys. gén . et phys. corpus.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. AMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Physique
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. d.l.physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie d.Hts.Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. PEROLD (Chimie)
J. SAMPSON (Mathématiques)

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme Chr. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie

Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Fr. LACROUTE	Biologie végétale
A. GIRARDIE	Biologie animale
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
J. PRADINES	Mathématiques
F. BECKER	Physique mathématique
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées
R. VOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
J.M. GIRAUD	Mathématiques
Y. BOULANGER	Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE	Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN (Mathématiques) - J. APSIMON (Chimie) - R. CAIROLI (Mathématiques) - E. DADE (Mathématiques) - H. GOLDWHITE (Chimie) - G. LETTA (Mathématiques) - G. RINEHART (Mathématiques) - M. SZYMONA (Chimie biologique)

Secrétaire général de la Faculté : G. SAINT-PE

A MA FEMME

A MA FILLE

A MES PARENTS

en témoignage de ma reconnaissance

---ooOOoo---

o

oOo

o

Ce travail a été effectué au CENTRE DE RECHERCHES sur les MACROMOLECULES.

Que Monsieur le Professeur Charles SADRON et Monsieur le Professeur Henri BENOIT qui m'y ont accueilli soient assurés de ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jacques PARROD pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Que Madame Mathilde BRINI, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, veuille bien trouver ici l'expression de ma déférente gratitude.

Je remercie vivement Monsieur Jean-Jacques RIEHL, Maître de Conférence à l'Université de Strasbourg, pour avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Je désire témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean MARCHAL, Directeur de Recherches au CNRS, qui a bien voulu m'accepter au sein de son Laboratoire de chimie sous rayonnement et qui a suivi le déroulement de ce travail avec intérêt et bienveillance.

J'associe dans une même pensée amicale tous mes camarades qui, à des titres divers, ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à Mme M. GALIN qui m'a initié à la technique de la chromatographie en phase gazeuse, à MM. C. CROUZET et C. DECKER ainsi qu'à Mme S. ZEHNACKER pour leur collaboration efficace, enfin à M. A. FAUTH pour son aide technique précieuse.

Que Monsieur Philippe WELSCHINGER ainsi que tout le personnel du Centre de Calcul de Strasbourg trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude, tant pour l'ensemble de l'enseignement qu'ils m'ont dispensé que pour leur apport pratique bien souvent décisif.

Je tiens enfin à remercier la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine en la personne de son Directeur des Recherches, Monsieur J. VILLE, pour son assistance financière délivrée avec une constante compréhension.

o

---oooOooo---

o

TABLE DES MATIERES

---oooOooo---

Introduction

-oOo-

PREMIERE PARTIE

-oOo-

DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYETHYLENE, mise en évidence par amorçage radiochimique en solutions diluées à température ordinaire

-oOo-

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS 1

I. Thèse de F. GUGUMUS ; cas des solutions chloroformiques 1

I-1, Etablissement d'un schéma réactionnel 1

1-2, Mécanisme de la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle 6

1-3, Comparaison des cinétiques d'accumulation ; intervention de réactions intramoléculaires 9

II. Thèse de C. CROUZET et de C. DECKER ; cas des solutions aqueuses 11

II-1, Etude de la formation au hasard des coupures de macromolécules, par C. CROUZET 12

II-2, Etude de la formation des produits légers, par C. DECKER 13

-oOo-

CHAPITRE DEUXIEME

NOUVEAUX RESULTATS OBTENUS EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE 17

III. Mise en évidence de formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques de polyoxyéthylène autoxydé 17

III-1. Conditions expérimentales 17

III-2. Résultats expérimentaux 18

IV. Rapprochement des résultats obtenus en solutions aqueuse et chloroformique 20

-oOo-

CHAPITRE TROISIEME

PROPRIETES DU FORMALDEHYDE EN SOLUTIONS AQUEUSES ET CHLOROFORMIQUES

Réactions d'addition avec les alcools et des hydroperoxydes 22

V. Propriétés des solutions vraies, dans le chloroforme 25

VI. Propriétés des pseudo-solutions, dans l'eau 26

VI-1. Proportions relatives des différents produits de polymérisation du formaldéhyde en équilibre dans les solutions aqueuses 27

VI-2. Etude des cinétiques au sein des solutions aqueuses du formaldéhyde 28

VI-3. Etude de l'équilibre entre les formes monomères du formaldéhyde en solution aqueuse 29

VI-4. Etude des cinétiques au sein de l'équilibre des formes monomères du formaldéhyde en solution aqueuse 34

VII. Rappel des réactions d'addition des alcools et des hydroperoxydes sur le groupe carbonyle du formaldéhyde 36

VII-1. Réactions d'addition des alcools sur le formaldéhyde 37

VII-1-1. Affinité relative du formaldéhyde pour l'eau et les alcools 37

VII-1-2. Etudes de l'équilibre constitué par les alcools et le formaldéhyde 39

VII-1-3. Etude des cinétiques au sein de l'équilibre constitué par les alcools et le formaldéhyde 41

VII-2. Réactions d'addition des hydroperoxydes sur le formaldéhyde 44

VIII. Conclusion de l'analyse bibliographique ; éliminations du mécanisme de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles avec état de transition quadrangulaire 48

-oOo-

CHAPITRE QUATRIEME

CARACTERISATION DU FORMALDEHYDE LIBRE EN PRESENCE DE FORMALDEHYDE LIE, par chromatographie en phase gazeuse 51

IX. Conditions expérimentales 52

IX-1. Purification des solvants 52

IX-2. Préparation des solutions de formaldéhyde et de polyformaldéhyde 53

IX-3. Mode opératoire 53

X, Etude expérimentale des solutions choroformique et aqueuse de formaldéhyde et de polyformaldéhydes 54

X-1. Etude des solutions chloroformiques 54

X-2. Etude des solutions aqueuses 56

XI. Application à la caractérisation du formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques irradiées 57

XII. Extention possible au dosage du formaldéhyde total 58

-oOo-

CHAPITRE CINQUIEME

RESOLUTION MATHEMATIQUE ET ETUDE GENERALE DES SYSTEMES CINETIQUES RELATIFS AUX REACTIONS PARASITES DU FORMALDEHYDE EN SOLUTION 59

XIII. Etablissement d'un modèle mathématique représentatif des réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique 59

XIII.-1. Définition chimique du milieu réactionnel 59

XIII-2. Description des schémas cinétiques correspondant au CAS I et au CAS II ; définition d'un schéma réactionnel unique 60

XIII-3. Mise en équation du CAS III : système différentiel unique 62

XIV. Etude des courbes théoriques d'accumulation obtenues pour le cas I 66

XIV-1. Etude des courbes théoriques d'accumulation sans équilibre 66

XIV-2. Etude des courbes théoriques d'accumulation avec équilibre 70

XIV-3. Etude de l'effet prolongé de l'irradiation 73

XV. Etude des courbes théoriques d'accumulation obtenues pour le CAS II 75

XV-1. Etude des courbes théoriques d'accumulation sans équilibre 76

XV-2. Etude des courbes théoriques d'accumulation avec équilibre 81

XV-3. Etude de l'effet prolongé de l'irradiation 82

XVI. Application de l'étude mathématique aux systèmes cinétiques représentatifs des réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique 83

XVI-1. Application du CAS I 84

XVI-2. Application du CAS II 87

XVI-3. Application du CAS III ; étude globale 89

XVII. Définition du système cinétique relatif aux réactions parasites du formaldéhyde en solution aqueuse 91

-oOo-

BILAN DES CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE 93

-oOo-

DEUXIEME PARTIE

-oOo-

DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE
par amorçage radiochimique en solution chloroformique diluée 95

-oOo-

CHAPITRE SIXIEME

DESCRIPTION DES POLYOXYPROPYLENES 95

XVIII. Description du motif élémentaire des polyoxypropylènes ; isoméries qui en résultent 95

XVIII-1. Isomérie de position ; mode d'enchaînement 96

XVIII-2. Isomérie de configuration ; stéréorégularité 97

XVIII-3. Isomérie optique 98

XIX. Différents modes de polymérisation conduisant aux polyoxypropylènes 99

XIX-1. Polymérisation anionique 100

XIX-1-1. Hydroxyles terminaux des POPG : 100

XIX-1-2. Insaturations terminales 102

XIX-1-3. Extrêmités acétoxyle 102

XIX-2. Polymérisation cationique et de coordination 103

-oOo-

CHAPITRE SEPTIEME

CONDITIONS EXPERIMENTALES 104

XX. Caractérisation et purification du polyoxypropylène anionique utilisé 104

XX-1. Dosagedes extrêmités hydroxyle 106

XX-2. Dosage des insaturations terminales 107

XX-3. Détermination de la masse moyenne en nombre 107

XXI. Définition de conditions d'oxygénation correctes pour les solutions chloroformiques sous irradiation 108

XXII. Détermination de la zone optimale de concentration en polymère 111

XXIII. Recherche d'une méthode d'étude 112

-oOo-

CHAPITRE HUITIEME

TRANSPOSITION AU POLYOXYPROPYLENE DU SCHEMA REACTIONNEL DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYETHYLENE 115

XXIV. Préliminaires 115

XXV. Transposition au polyoxypropylène du schéma réactionnel proposé pour le polyoxyéthylène 116

XXV-1. Réactions d'amorçage 117

XXV-2. Réactions de propagation des radicaux peroxyle 118

XXV-3. Réactions de propagation et de terminaison des radicaux alcoxyle 122

XXVI. Inventaire et lois cinétiques des produits légers attendus 127

-oOo-

CHAPITRE NEUVIEME

IDENTIFICATION DES PRODUITS LEGERS DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE, par chromatographie en phase gazeuse 130

XXVII. Justification expérimentale de la simplification du schéma réactionnel transposé 130

XXVIII. Identification du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde 131

XXIX. Indentification des monoesters et diesters acétique et formique du 1,2-propanediol 132

XXIX-1. Séparation des pics chromatographiques ; choix d'une température colonne optimale 133

XXIX-2. Etude et résolution des systèmes de référence 134

XXIX-2-1. Système acide acétique, 1,2-propanediol 134

XXIX-2-2. Système acide formique, 1,2-propanediol 136

XXIX-2-3. Système ternaire acide formique, acide acétique, 1,2-propanediol 138

XXIX-3. Dépouillement des chromatogrammes obtenus pour les solutions chloroformiques de polyoxypropylène autoxydé 140

-oOo-

CHAPITRE DIXIEME

COURBES D'ACCUMULATION DES PRODUITS LEGERS DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE 142

XXX. Courbes d'accumulation du formaldéhyde libre et de l'acétaldéhyde 142

XXXI. Courbes d'accumulation de l'acide acétique, du diester mixte du 1-monoacétate, du 1,2-propanediol et du 2-monoformiate 145

XXXI-1. Courbes d'accumulation de l'acide acétique 146

XXXI-2. Courbes d'accumulation du diester mixte 147

XXXI-3. Courbes d'accumulation du 1-monoacétate 147

XXXI-4. Courbes d'accumulation du 1,2-propanediol 148

XXXI-5. Courbes d'accumulation du 2-monoformiate 149

XXXI-6. Confrontation des courbes d'accumulation 150

-oOo-

CHAPITRE ONZIEME

LOIS CINETIQUES DE LA FORMATION DES PRODUITS LEGERS PRIMAIRES 152

XXXII. Lois cinétiques du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde 152

XXXIII. Lois cinétiques de l'acide acétique, du diester mixte du 1-monoacétate, du 1,2-propanediol et du 2-monoformiate 154

-oOo-

CONCLUSION GENERALE 156

---ooOoo---

BIBLIOGRAPHIE

En utilisant la méthode de l'amorçage radiochimique en solution diluée, nous avons trouvé que le polyoxypropylène subit à température ordinaire une dégradation oxydante. Son étude a été entreprise en vue de déterminer dans quelle mesure les mécanismes proposés dans les thèses de F. GUGUMUS (1965), C. CROUZET (1966) et C. DECKER (1967) pour expliquer la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes mise en évidence au laboratoire dans les mêmes conditions, peuvent être généralisés à d'autres polyoxyalkylènes.

Les conclusions des travaux de F. GUGUMUS sur les solutions chloroformiques et de C. CROUZET et C. DECKER sur les solutions aqueuses, diffèrent par les mécanismes de décomposition monomoléculaire des radicaux péroxyle proposés pour expliquer les coupures des macromolécules et rendre compte des produits formés.

Nous avons repris le problème de la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes en solution chloroformique. Nous avons alors montré qu'en tenant compte des réactions parasites du formaldéhyde avec les fonctions alcool et hydroperoxyde protées par les macromolécules, les mécanismes proposés pour rendre compte des résultats en solutions aqueuses sont transposables aux solutions chloroformiques.

L'étude proprement dite de la dégradation oxydante des polyoxypropylènes a été réalisée en solution chloroformique, ces polymères n'étant pas solubles dans l'eau.

-----ooOOoo-----

PREMIERE PARTIE

DEGRADATION OXYDANTE DE POLYOXYETHYLENES EN SOLUTION DILUEE, ETUDIEE PAR AMORCAGE RADIOCHIMIQUE.

-o-o-o-o-o-o-o-

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES TRAVAUX ANTERIEURS

-o-o-o-o-o-o-o-

I. Thèse de F. GUGUMUS sur la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes, mise en évidence en solution chloroformique diluée par amorçage radiochimique à température ordinaire :

Au cours de l'étude qu'il a effectué au laboratoire, F. GUGUMUS (1) a mis en évidence l'accumulation, sans période d'induction mesurable, de coupures de macromolécules par viscosimétrie, d'esters formique par spectrophotométrie infrarouge et de fonctions du type formal (formaldéhyde lié) par le dosage à l'acide chromotropique.

I-1. Etablissement d'un schéma réactionnel :

La loi de variation de la vitesse initiale d'accumulation Vo ($M.l^{-1}.h^{-1}$) obtenue expérimentalement pour chacun de ces phénomènes en fonction du débit de dose I (rad. mn^{-1}) absorbée par les solutions chloroformiques, est de la forme :

$$Vo = \alpha I + \beta I^{1/2}$$

(Un rad correspondant à l'absorption d'une énergie de 100 ergs par gramme de solution).

Pour rendre compte de ces lois cinétiques complexes, F. GUGUMUS propose un schéma réactionnel fondé sur la décomposition monomoléculaire des radicaux péroxyles PO_2° provenant de la combinaison rapide d'oxygène moléculaire avec les macroradicaux latéraux P° formés par suite de l'arrachement au hasard d'atomes d'hydrogène aux chaînes oxy-carbonées PH par les espèces actives de types R° et RO_2° provenant de la radiolyse du solvant S.

Selon ce schéma, la décomposition monomoléculaire des PO_2° entraine la coupure des macromolécules avec libération d'un fragment macromoléculaire intrinsèquement stable, terminé par une fonction ester formique, P'' -OCHO et d'un fragment macromoléculaire terminé par un radical libre $P'O^\circ$ qui assure la propagation et la terminaison des chaînes de réactions de la dégradation oxydante.

SCHEMA REACTIONNEL (I-1.)

AMORCAGE

$S \sim\sim\sim \xrightarrow{\phi . I} R^\circ$ (et RO_2°) ; $\phi . I$: vitesse de formation des radicaux amorceurs

R° (ou RO_2°) $+ PH \xrightarrow{k_a} P^\circ + RH$ (ou ROOH) ; attaque au hasard

PROPAGATION

$P^\circ + O_2 \xrightarrow{\text{rapide}} PO_2^\circ$; peroxydation

$PO_2^\circ \xrightarrow{k_d} P'O^\circ + P''\text{-OCHO}$; dégradation oxydante par décomposition des PO_2°

$PO_2^\circ + PH \xrightarrow{k_h} POOH + P^\circ$; propagation de l'hydroperoxydation

$P'O^\circ + PH \xrightarrow{k_p} P'OH + P^\circ$; propagation de la dégradation oxydante

TERMINAISON

$2\ P'O^\circ \xrightarrow{k_{td}}$ produits de dismutation

$2\ P'O^\circ \xrightarrow{k_{tc}}$ produits de combinaison

$k_t = k_{td} + k_{tc}$

Afin que ce schéma soit applicable aux solutions sous irradiation, la concentration en polymère doit être suffisamment faible pour que les réactions d'amorçage dues à l'effet direct du rayonnement γ sur le polymère puissent être négligées.

Les réactions d'autoxydation du solvant ne figurent pas dans ce schéma car, selon F. GUGUMUS, l'affinité des radicaux RO_2° pour les hydrogènes des chaînes oxy-carbonnées est suffisamment grande pour que le polymère joue le rôle d'inhibiteur efficace de l'autoxydation du chloroforme.

Les chaînes d'hydroperoxydation n'altèrent en rien les cinétiques au sein du schéma réactionnel de la dégradation oxydante, puisque leur bilan radicalaire est nul et que les hydroperoxydes ainsi formés peuvent être considérés comme stables dans les conditions d'expérience. C'est pourquoi elles ont été négligées par F. GUGUMUS. Nous les avons cependant insérées dans le schéma réactionnel afin de pouvoir traiter dans son ensemble le problème de l'autoxydation d'un composé en solution diluée .

En admettant l'établissement rapide d'un état quasi stationnaire, on peut appliquer la méthode de BODENSTEIN aux espèces actives du schéma réactionnel I-1, et obtenir les trois relations :

$$(1)\quad d(R^\circ)/dt = \phi . I - k_a . (R^\circ) . (PH) = 0$$

$$(2)\quad d(PO_2^\circ)/dt = k_a . (R^\circ) . (PH) + k_p . (P'O^\circ) . (PH) - k_d . (PO_2^\circ) = 0$$

$$(3)\quad d(P'O^\circ)/dt = k_d . (PO_2^\circ) - k_p . (P'O^\circ) . (PH) - 2 . k_t . (P'O^\circ)^2 = 0$$

(en représentant les concentrations par la notation : ( ).)

La valeur de (R°) est obtenue immédiatement à partir de la relation (1) :

$$(R^\circ) = (\phi / k_a . (PH)) . I$$

Additionnées membre à membre les trois relations fournissent celle dont on peut tirer la valeur de $(P'O^\circ)$:

$$(1) + (2) + (3) = \phi . I - 2 . k_t . (P'O^\circ)^2 = 0$$

$$(P'O^\circ) = (\phi / 2 . k_t)^{1/2} . I^{1/2}$$

En portant cette valeur de $(P'O^\circ)$ dans la relation (3) on obtient enfin la valeur de (PO_2°) :

$$(PO_2^\circ) = (1/k_d).(k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2} + \phi.I)$$

Les concentrations à l'état stationnaire (R°), $(P'O^\circ)$ et (PO_2°) des différentes espèces actives étant déterminées, il devient possible d'accèder aux expressions des vitesses de formation des divers produits de la dégradation oxydante en fonction du débit de dose absorbée I, dans le cadre du schéma réactionnel qui a été proposé (I-1.) .

- Vitesse de formation des produits stables des réactions d'amorçage, RH (et ROOH) :

$$d(RH)/dt = k_a.(R^\circ).(PH)$$

$$V = \phi.I$$ loi de formation en I

- Vitesse de formation des produits stables des réactions de propagation de la chaîne de dégradation oxydante, P'OH :

$$d(P'OH)/dt = k_p.(P'O^\circ).(PH)$$

$$V = k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2}$$ loi de formation en $I^{1/2}$

- Vitesse de formation des produits stables des réactions de propagation de la chaîne d'hydroperoxydation, POOH :

$$d(POOH)/dt = k_h.(PO_2^\circ).(PH)$$

$$V = (k_h/k_d).(k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH)^2.I^{1/2} + \phi.(PH).I)$$

loi de formation $\alpha I + \beta I^{1/2}$

- Vitesse de formation des produits stables de la décomposition monomoléculaire des radicaux péroxyles, (P" -O CHO) :

$$d(P'' -O CHO)/dt = k_d.(PO_2^\bullet)$$

$$V = (k_p.(\phi /2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2} + \phi. I)$$

loi de formation en $\alpha I + \beta I^{1/2}$

- Vitesse de formation des produits stables des réactions de terminaison :

$$d(\ )/dt = k_t.(P'O^\circ)^2$$

$$V = (\phi /2.k_t) . I$$ loi de formation en I

Les chaînes de réactions étant amorcées par des radicaux provenant de la radiolyse d'un solvant, ces radicaux conduisent à des produits stables sans rapport avec le polymère étudié. De ce fait, une loi de formation en I pour l'un des produits stables de la dégradation oxydante du polymère ne peut être relative qu'à une réaction de terminaison par les radicaux $P'O^\circ$.

Une loi en $I^{1/2}$ caractérise un produit stable d'une réaction de propagation par les $P'O^\circ$.

Si, comme nous venons de le montrer, les lois en I et $I^{1/2}$ sont caractéristiques d'une seule étape réactionnelle, les lois de formation du type $\alpha I + \beta I^{1/2}$, de composés autres que les hydroperoxydes, sont plus difficiles à interpréter puisqu'elles peuvent signifier à priori :

- dans l'hypothèse la plus simple, que le produit résulte de la seule réaction de décomposition monomoléculaire des PO_2°,

- dans l'hypothèse la plus générale, que le produit considéré résulte de la combinaison des différentes réactions envisagées ci-dessus :

décomposition monomoléculaire + propagation ($P'O^\circ$)

décomposition monomoléculaire + terminaison

propagation ($P'O^\circ$) + terminaison

décomposition monomoléculaire + propagation ($P'O^\circ$) + terminaison

D'ores et déjà, il faut préciser que les vitesses de formation ainsi calculées ne coïncident strictement avec les vitesses d'accumulation expérimentales que lorsque les produits considérés ne sont soumis ni à des réactions parasites, avec toute autre espèce chimique initialement présente ou résultant elle-même de la dégradation, ni à des réactions secondaires, avec les radicaux libres formés au cours de la radiolyse. Pratiquement, si des conditions favorables sont possibles, elles ne seront généralement réunies que dans la période initiale de l'irradiation lorsque l'importance des réactions parasites et secondaires est minimisée. C'est ainsi que F. GUGUMUS a vérifié que les vitesses initiales d'accumulation déduites des courbes expérimentales pour les coupures, les esters formiques et les formals sont compatibles avec les expressions théoriques de V obtenues ci-dessus.

I-2. Mécanisme de la décomposition monomoléculaire des radicaux péroxyle :

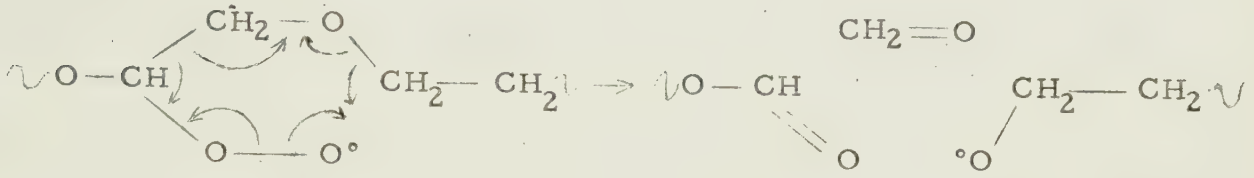
F. GUGUMUS propose a priori deux mécanismes de décomposition monomoléculaire des radicaux péroxyles susceptibles de rendre compte des coupures de macromolécules et des formiates :

- un mécanisme avec état de transition quadrangulaire :

$$PO_2^\circ \longrightarrow P''\text{-O CHO} + P'O^\circ \qquad -\Delta H = 47\ \text{Kcal.M}^{-1}$$

Dans cette première hypothèse, le fragment actif serait un macroradical alcoxyalcoxyle P'O°, selon la nomenclature utilisée.

- un mécanisme avec état de transition hexagonal ;



$$PO_2^\circ \longrightarrow P''\text{-O GHO} + CH_2 = O + PO^\circ \quad - \Delta H = 53\ \text{Kcal.M}^{-1}$$

Dans cette hypothèse le fragment actif serait un macroradical alcoxyle que nous désignerons par PO°.

Ayant cherché sans succès le formaldéhyde par le test à la fuschine, soit directement sur les solutions irradiées, soit sur le polymère récupéré après élimination sous vide du chloroforme, F. GUGUMUS a retenu le mécanisme avec état de transition quadrangulaire produisant des radicaux alcoxyalcoxyles P'O°.

L'absence du formaldéhyde lui permet de justifier en outre la stabilité de ces radicaux à température ordinaire,

$$\sim CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - O^\circ \longrightarrow \sim CH_2 - CH_2 - O^\circ + CH_2 = O$$

$$P'O^\circ \longrightarrow PO^\circ + CH_2 = O$$

D'ailleurs leur décomposition serait endothermique et exigerait une énergie d'activation estimée à 15 Kcal.M^{-1} (2).

La propagation des chaînes de la dégradation oxydante par arrachement d'hydrogène et formation d'hémiformals apparait donc tout-à-fait probable.

L'absence de formaldéhyde libre, prouvée par la réponse négative du test à la fuschine, et la réponse au contraire positive du test à l'acide chromotopique (3), qui est caractéristique du formaldéhyde, ont permis à F. GUGUMUS de justifier l'existence des hémiformals, ceux-ci étant hydrolysés dans les conditions de réalisation extrêmement dures du test (milieu sulfurique, concentré et chaud). Le réactif n'étant pas missible au chloroforme, la caractérisation est réalisée sur le polymère récupéré après évaporation sous vide du solvant, et remis en solution aqueuse.

La nature des radicaux P'O° étant définie, le schéma réactionnel I-1. peut être explicité par,

- les réactions de propagation des chaînes de dégradation oxydante des radicaux P'O°, qui conduisent à la formation d'hémiformals :

$$\sim O-CH_2-O^\circ + \sim O-CH_2-CH_2-O\sim \rightarrow \sim O-CH_2-OH + \sim O-\dot{C}H-CH_2-O\sim$$

$$P'O^\circ + PH \xrightarrow{k_p} P'OH + P^\circ$$

- les réactions de terminaison par dismutation, qui conduisent à des hémiformals et à des esters formiques :

$$2 \sim O-CH_2-O^\circ \longrightarrow \sim O-CH_2-OH + \sim O-CH=O$$

$$2\ P'O^\circ \xrightarrow{k_{td}} P'OH + P''\text{-}O\,CHO$$

- les réactions de terminaison par combinaison, qui conduisent à des peroxydes qui, du point de vue analytique, se comporteraient comme des diformals puisque leur hydrolyse libèrerait deux molécules de formaldéhyde au cours du dosage par l'acide chromotropique. Par la suite et pour des raisons de commodité, nous adopterons l'appellation diformal.

$$2 \sim O-CH_2-O^\circ \longrightarrow \sim O-CH_2-O-O-CH_2-O\sim$$

$$2\ P'O^\circ \xrightarrow{k_{tc}} P'OOP'$$

I-3. Comparaison des cinétiques d'accumulation et intervention de réactions intramoléculaires :

En fonction du schéma réactionnel I-1. décrit précédemment, les vitesses de formation des coupures de macromolécules, des esters formique et des formals, exprimées en fonction du débit de dose absorbée I, doivent être :

$$V_{coupures} = k_d.(PO_2^\circ) - k_{tc}.(P'O^\circ)^2$$

$$V_{formiates} = k_d.(PO_2^\circ) + k_{td}.(P'O^\circ)^2$$

$$V_{formals} = k_p.(P'O^\circ).(PH) + k_{td}.(P'O^\circ)^2 + 2.k_{tc}.(P'O^\circ)^2$$

En exprimant les concentrations des espèces actives en fonction de I, on obtient en définitive les relations suivantes :

(1) $$V_{coupures} = \phi.(1 - (k_{tc}/2.k_t)).I + k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2}$$

(2) $$V_{formiates} = \phi.(1 + (k_{td}/2.k_t)).I + k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2}$$

(3) $$V_{formals} = \phi.(1 - (k_{td}/2.k_t)).I + k_p.(\phi/2.k_t)^{1/2}.(PH).I^{1/2}$$

avec $k_t = k_{td} + k_{tc}$

On constate que les termes en $I^{1/2}$, qui contiennent en particulier la constante k_p caractéristique des réactions de propagation de la dégradation oxydante, sont théoriquement égaux pour les trois vitesses de formation ; or, F. GUGUMUS fait remarquer que les valeurs expérimentales de ces termes, déduites des vitesses initiales d'accumulation, sont très différentes :

$\beta = 1,59 \ 10^{-6}$ pour les coupures,

$\beta = 7,46 \ 10^{-6}$ pour les formiates,

$\beta = 11,0 \ 10^{-6}$ pour les formals.

(concentration en polymère, $c = 10^{-2}$ g.cm^{-3})

On constate aussi que les termes en I ne dépendent que des réactions d'amorçage et de terminaison et sont indépendants de c. Ces termes doivent être différents pour les trois phénomènes puisque k_{tc} n'a aucune raison d'être égal à k_{td}. Mais en combinant deux à deux les termes de ces trois vitesses, il est possible d'atteindre théoriquement la valeur de $\phi.I$. Ces calculs ont été faits par F. GUGUMUS à partir des valeurs expérimentales de :

$\alpha(1) = 0,577 \ 10^{-6}$ pour les coupures,

$\alpha(2) = 0,765 \ 10^{-6}$ pour les formiates,

$\alpha(3) = 0,541 \ 10^{-6}$ pour les formals.

$\alpha(1) + \alpha(3) = (3/2).\phi.I = 1,118 \ 10^{-6}$

$\underline{\phi.I = 0,745 \ 10^{-6}}$ $\quad G_{R^\circ} = 8$

$\alpha(2) + \alpha(3) = (\ 2\ ).\phi.I = 1,306 \ 10^{-6}$

$\underline{\phi.I = 0,653 \ 10^{-6}}$ $\quad G_{R^\circ} = 7$

$\alpha(2) + \alpha(1) = (1/2).\phi.I = 0,188 \ 10^{-6}$

$\underline{\phi.I = 0,376 \ 10^{-6}}$ $\quad G_{R^\circ} = 4$

Là encore, F. GUGUMUS fait remarquer que les valeurs de $\phi.I$ sont nettement différentes. Les valeurs du rendement radiochimique G_{R° en radicaux initiateurs déduites de leur vitesse de formation $\phi.I$ et du débit de dose absorbée I par la relation :

$$G_{R^\circ} = 12,6 \ 10^6 \ . \ \frac{\phi.I}{I} \qquad \text{(I défini dans l'eau)}$$

restent néanmoins dans l'éventail des valeurs publiées dans la littérature. Ceci permet de conclure que les conditions d'emplois de l'amorçage radiochimique étaient probablement correctes.

Estimant que les seules erreurs expérimentales ne peuvent expliquer de telles différences entre les β d'une part, et les G_{R° d'autre part, F. GUGUMUS propose l'intervention de réactions intramoléculaires des P'O°, réactions qui produiraient des coupures rapprochées invisibles par viscosimétrie et qui libèreraient des formiates et des formals de faibles masses.

Il a étayé cette proposition par des observations expérimentales : les formiates ont été dosé par spectrophotométrie infrarouge à partir de l'absorption maximale à 1725 cm^{-1} du massif correspondant aux groupes carbonyles, directement sur les solutions irradiées. Lorsque l'on remet en solution, à la même concentration dans le chloroforme, le polymère récupéré par évaporation sous vide d'une solution irradiée, on observe que l'intensité de la bande carbonyle diminue notablement ; cette différence ne peut être attribuée qu'à l'élimination de formiates légers. La probabilité pour que deux attaques indépendantes se produisent au hasard sur la même macromolécule et de surcroit dans des positions contigues étant négligeable, ces formiates légers ne peuvent provenir que de coupures rapprochées consécutives à une première attaque au hasard.

II. Thèses de C. CROUZET et C. DECKER sur la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes, mise en évidence en solutions aqueuses diluées par amorçage radiochimique à température ordinaire :

Parallèlement aux travaux entrepris en solutions chloroformiques par F. GUGUMUS, C. CROUZET(4) puis C. DECKER (5) ont étudié la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes «POE» en solutions aqueuses à différents pH.

II-1. Etude de la formation des coupures de macromolécules au hasard, par C. CROUZET :

Compte tenu de la nature du solvant, C. CROUZET pu mettre en évidence l'accumulation de coupures des macromolécules par viscosimétrie, mais il n'a pu se servir de la spectrophotométrie infrarouge pour caractériser dans les solutions aqueuses irradiées d'éventuelles fonctions ester formique sur le polymère dégradé. Après évaporation sous vide, il n'a pas trouvé de fonctions formals sur le polymère.

La loi expérimentale obtenue pour la vitesse initiale d'accumulation des coupures est de la même forme que celle trouvée par F. GUGUMUS :

$$V = \alpha I + \beta I^{1/2}$$

dans l'eau comme dans le chloroforme on peut donc utiliser le schéma réactionnel en deux stades, I-1. :

- coupure par décomposition monomoléculaire de PO_2° avec libération de fragments radicalaires,

- propagation et terminaison des chaînes de réactions de dégradation oxydante par ces fragments radicalaires.

N'ayant pas trouvé de formaldéhyde lié sur le polymère récupéré mais ayant obtenu une réponse positive du test à l'acide chromotropique sur les solutions irradiées, C. CROUZET a proposé de retenir le mécanisme hexagonal avec libération de formaldéhyde, plutôt que d'admettre que les formals soient si instables en solutions aqueuses qu'ils seraient hydrolysés immédiatement après leur formation, même à température ordinaire.

Contrairement à F. GUGUMUS, C. CROUZET a recherché les hydroperoxydes sur le polymère. Pour cela les échantillons ont été récupéré par lyophilisation et soumis au dosage chimique avec le sulfate de titane (6). Il a pu montrer ainsi qu'aux chaînes de dégradation oxydantes se superposent des chaînes importantes d'hydroperoxydation :

$$PO_2^\circ + PH \xrightarrow{k_h} POOH + P^\circ$$

$$P^\circ + O_2 \xrightarrow{\text{rapide}} PO_2^\circ$$

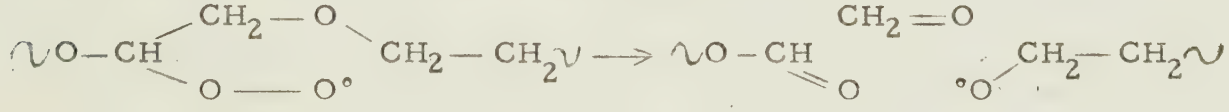
Nous avons déjà signalé que ces chaînes d'hydroperoxydation n'altèrent en rien les cinétiques au sein du schéma réactionnel de la dégradation oxydante, I-1., puisque leur bilan radicalaire est nul et que les hydroperoxydes ainsi formés sont stables dans les conditions d'expérience.

II-2. Etude de la formation des produits légers, par C. DECKER :

C. DECKER a confirmé l'apparition de formaldéhyde libre et de produits légers au cours de la dégradation oxydantes des polyoxyéthylènes en travaillant à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et, pour des raisons de commodité, sur les solutions aqueuses du polymère. Nous reviendrons ultérieurement sur la nature de ces produits légers ainsi que sur les mécanismes de formations proposés.

Par ailleurs et toujours grâce à la chromatographie en phase gazeuse, C. DECKER a pu montrer, en utilisant des échantillons porteurs de fonctions formals préparés par irradiation en solution chloroformique du polymère et évaporation ultérieure du solvant, qu'après remise en solution aqueuse, l'hydrolyse de ces fonctions est négligeable à température ordinaire.

Comme la décomposition des α alcoxyalcoxyles est défavorisée thermodynamiquement il en déduit que le mécanisme avec état de transition hexagonal, déjà mentionné et éliminé par F. GUGUMUS, est à même de rendre compte de l'accumulation du formaldéhyde libre :

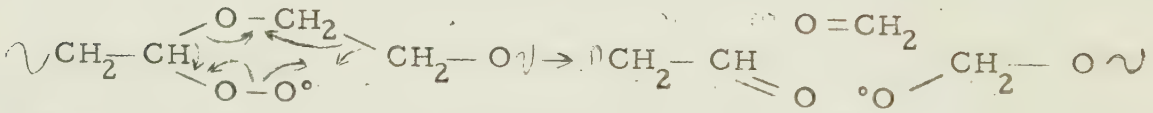


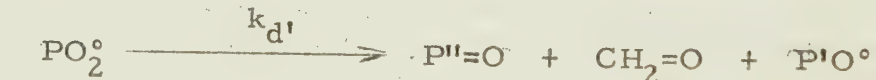
$$PO_2^\circ \xrightarrow{k_d} P''\text{-OCHO} + CH_2=O + PO^\circ$$

ce qui est corroboré par la nature des divers produits légers observés.

Cependant, C. DECKER a constaté une faible différence entre les quantités de formaldéhyde libre observables par chromatographie en phase gazeuse et celles du formaldéhyde total déterminées par l'acide chromotropique, chacun de ces dosages ayant été effectué directement sur les solutions irradiées. Il considère alors que cette différence est suffisante pour prouver qu'il doit exister de faibles quantités de formals, ce qui est confirmé par le test à l'acide chromotropique sur le polymère autoxydé et lyophilisé.

Après avoir admis que le formaldéhyde est en concentration trop faibles pour pouvoir réagir sur les autres espèces en solution , C.DECKER conclut que la production de radicaux α alcoxyalcoxyles reste nécessaire pour rendre compte de l'accumulation du formaldéhyde lié. Ces radicaux ne proviendraient pas du mécanisme à état de transition quadrangulaire, mais d'un autre mécanisme à état de transition hexagonal où le groupe peroxyle s'orienterait cette fois vers l'oxygène en α du carbone sur lequel il est fixé.



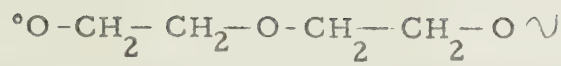


Ce mécanisme produirait simultanément une molécule de formaldéhyde libre et un fragment terminé par une fonction aldéhyde.

C. DECKER n'ayant trouvé aucun produit léger porteur de fonction hémiformal, on peut en déduire :

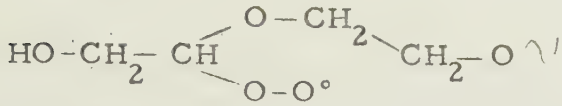
- que la propagation de la dégradation oxydante par réaction intramoléculaire des P'O° est négligeable,

- que les P'O° ne peuvent également résulter que de la décomposition monomoléculaire, selon le mécanisme proposé, de macroradicaux formés à la suite de l'arrachement intramoléculaire d'hydrogène par les PO° ; par exemple :

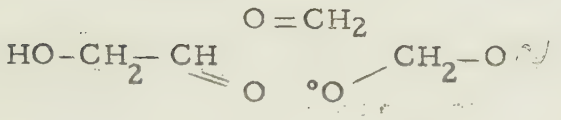


Radical PO°

Arrachement d'H intramoléculaire : radical P°



Peroxydation du radical P° : radical PO_2°



Décomposition monomoléculaire du radical PO_2° : radical P'O°.

- que la stabilisation des P'O°, par réaction intermoléculaire d'arrachement d'hydrogène ou par réaction de terminaison, conduit nécessairement à des hémiformals et des diformals portés par les fragments lourds.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Tous les travaux réalisés au laboratoire sur la dégradation oxydante des POE, mise en évidence et étudiée par amorçage radiochimique à température ordinaire, que ce soit en solutions diluées dans le chloroforme ou dans l'eau à différents pH, concluent à un même schéma réactionnel en deux stades.

L'étape originale et essentielle de ce schéma est la décomposition monomoléculaire d'une partie des macroradicaux peroxyles latéraux PO_2° avec libération de fragments polymériques à extrêmité radicalaire assurant la propagation et la terminaison des chaînes de dégradation oxydante.

La formation de formaldéhyde libre ou lié conduit les auteurs à proposer trois mécanismes de décomposition monomoléculaire des PO_2°. Le premier, de nature quadrangulaire, a permis à F. GUGUMUS de rendre compte des coupures au hasard dans le chloroforme. Le deuxième, de nature hexagonale, a permis à C. CROUZET de rendre compte des coupures

au hasard dans l'eau ainsi qu'à C. DECKER d'expliquer la formation de la majorité des produits légers résultant des réactions de propagation intramoléculaire. Le troisième, aussi de nature hexagonale, est proposé par C. DECKER pour expliquer la formation d'autres produits légers.

La justification de chacun de ces mécanismes dépend de l'origine du formaldéhyde dosé : soit libre et formé tel quel par les réactions en chaînes de dégradation oxydante, soit libérable par l'hydrolyse des hémiformals et diformals au cours du dosage par l'acide chromotropique.

Remarquons que ces auteurs ont tous négligé le fait que le formaldéhyde lié pourrait aussi résulter de réactions parasites d'addition du formaldéhyde aux fonctions alcools et hydroperoxydes des macromolécules et de leurs fragments dégradés.

Au cas où l'intervention de telles réactions pourrait être prouvée, la voie vers l'unification des interprétations proposées serait ouverte. C'est ce qui nous a conduit à faire en priorité des expériences complémentaires sur les POE en solution chloroformique afin de rechercher par chromatographie en phase gazeuse la présence éventuelle de formaldéhyde libre à côté des formals identifiés par F. GUGUMUS.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE DEUXIEME

xoxoxoxoxoxo

NOUVEAUX RESULTATS OBTENUS EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE

xoxoxoxoxoxo

III. Mise en évidence de formaldéhyde libre dans les solutions chloromiques de polyoxyéthylène après irradiation :

III-1. Conditions expérimentales :

Les expériences ont été faites sur un échantillon de POE de masse $\bar{M}n = 12.500$. Ce polymère d'origine industrielle (HOECHST) était purifié par mise en solution dans le méthanol, précipitation par l'ether éthylique et sèchage à 40°C sous vide.

Les irradiations ont été réalisées à 25°C autour d'un irradiateur panoramique contenant une source de rayon γ du Co^{60} d'une puissance voisine de 400 curies.

Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de F. GUGUMUS, nous avons suivi le même protocole expérimental:

- 10 cm^3 de solutions, à c = 1, 2 et 4.10^{-2} $g.cm^{-3}$ en polymère, surmontés par un volume d'air d'environ 150 cm^3 dans un tube de Pyrex de diamètre intérieur ϕ = 2, 5 cm fermé par un bouchon rodé,

- domaine de débit de dose absorbée par les solutions chloroformiques de 10 à 120 $rad.mn^{-1}$.

Des expériences complémentaires qui seront décrites dans la partie relative au polyoxypropylène montreront que, dans ces conditions, l'amorçage et l'oxygènation des solutions sont corrects.

III-2. Résultats expérimentaux :

En utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec des conditions opératoires que nous justifierons ultérieurement :

Colonne :

- phase fixe (support) : Fluoropack
- phase stationnaire (imprégnation) : POEG, $\overline{Mn}$ = 15.00
- longueur : 1,25 m
- diamètre : 1/4 de pouce

Détecteur :

- catharométrique

Gaz vecteur :

- nature : Hélium
- débit : 60 $cm^3.mn^{-1}$

Températures :

- injecteur : 100° C
- colonne : 90° C
- détecteur : 125° C

nous avons pu mettre en évidence l'accumulation de formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques irradiées.

On constate sur l'exemple de la figure III-1, que les courbes d'accumulation en formaldéhyde libre déterminées pour différents débits de dose ne présentent pas de période d'induction visible.

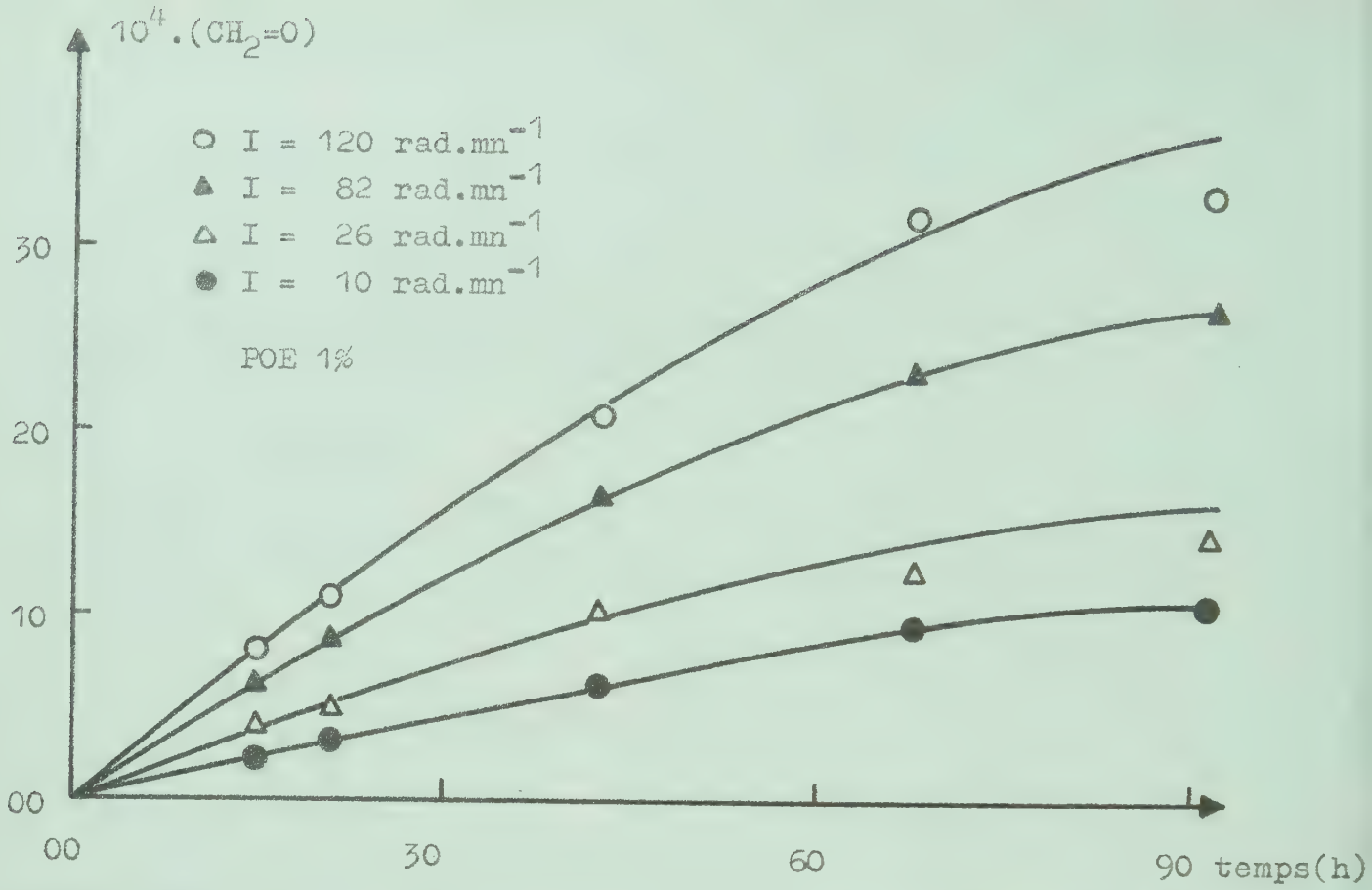


FIGURE III-1.:Courbes d'accumulation du formaldéhyde libre à différents débits de dose dans des solutions chloroformiques de POE.

c ($g.cm^{-3}$)	I ($rad.mn^{-1}$)	$10^6.Vo$ ($M.l^{-1}.h^{-1}$)	G_{CH_2O}
1%	120	54,7	4,93
1%	82	42,0	5,13
1%	26	25,8	9,89
1%	10	14,0	15,1
2%	26	28,6	11,9
4%	26	34,7	14,4

TABLEAU III-1.:Vitesses initiales de l'accumulation en formaldéhyde libre ; effets conjugués du débit de dose absorbée et de la concentration en POE.Valeurs correspondante du rendement radiochimique G_{CH_2O}

A partir de ces courbes, on peut déterminer convenablement les vitesses initiales d'accumulation Vo, dont les valeurs, ainsi que celles des rendements radiochimiques G correspondants .

$$G = 1,08 \cdot 10^{7} \cdot \frac{Vo}{I}$$ (I défini dans le chloroforme)

sont portées dans le tableau III-1..

En portant les valeurs de Vo obtenues pour $c = 10^{-2}$ g.cm^3 dans un repère Vo/I en fonction de $I^{-1/2}$, on observe sur la figure III-2. que les points expérimentaux déterminent une droite de la forme :

$$- 1 - \qquad Vo/I = \alpha + \beta \; I^{-1/2}$$

L'accumulation du formaldéhyde libre suit donc une loi du type :

$$- 2 - \qquad Vo = \alpha I + \beta \; I^{1/2}$$

dont les coefficients $\alpha = 0,08.10^{-6}$

et $\beta = 4,18.10^{-6}$ sont déterminés respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite - 1 -.

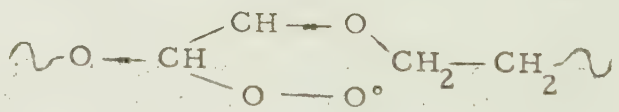
Nous avons vu dans le premier chapitre (§ I-3.) que le terme en $I^{1/2}$ de l'expression théorique des vitesses de formation des produits résultant des chaînes de réaction est proportionnel à la concentration en polymère. Pour vérifier ce point des expériences ont été réalisées pour $I = 26$ rad. mn^{-1}. N'ayant opéré qu'à trois concentrations, il ne nous est pas possible de certifier qu'une représentation linéaire est effectivement vérifiée (voir figure III-3.) ; la courbure admise dans le tracé par les points expérimentaux pourrait traduire les effets des réactions parasites du formaldéhyde. Le début de la courbe tracé en tirets montre la zone où la concentration en polymère est trop faible pour que tous les radicaux libres susceptibles d'amorcer sa dégradation puissent être consommés.

IV. Rapprochement des résultats obtenus dans l'eau et le chloroforme ; problème des réactions parasites du formaldéhyde :

Cette étude apporte un fait nouveau, à savoir la preuve que du formaldéhyde libre existe dans les solutions chloroformiques irradiées comme dans les solutions aqueuses. D'autre part, l'absence de période d'induction mesurable dans la cinétique d'accumulation laisse supposer que le formaldéhyde est ici aussi un produit primaire de la dégradation oxydante du polymère.

Cette production de formaldéhyde, passée inaperçue dans les travaux de F. GUGUMUS, ne remet pas en question la validité du schéma réactionnel de la dégradation oxydante des POE dans le chloroforme. Par contre elle est inexpliquable par le mécanisme de décomposition des PO_2° passant par un état de transition quadrangulaire. En effet, comme F. GUGUMUS l'a fait remarquer, ce mécanisme ne saurait rendre compte de la formation de formaldéhyde libre en tant que produit primaire puisque la décomposition monomoléculaire des radicaux P'O° est improbable à température ordinaire (§ 1-2.).

Il s'en suit que la différence entre les propriétés de la dégradation oxydante du POE dans l'eau et le chloroforme se résume au fait que dans le second de ces solvants la production relative des formals par rapport à celle du formaldéhyde libre est plus élevée. Il se pourrait alors qu'il n'existe qu'un mode de décomposition des PO_2°, qui serait le mécanisme hexagonal :



et que ce que F. GUGUMUS appelle les formals résultent simplement des réactions parasites du formaldéhyde avec les fonctions alcool et hydroperoxydes portées par les fragments macromoléculaires.

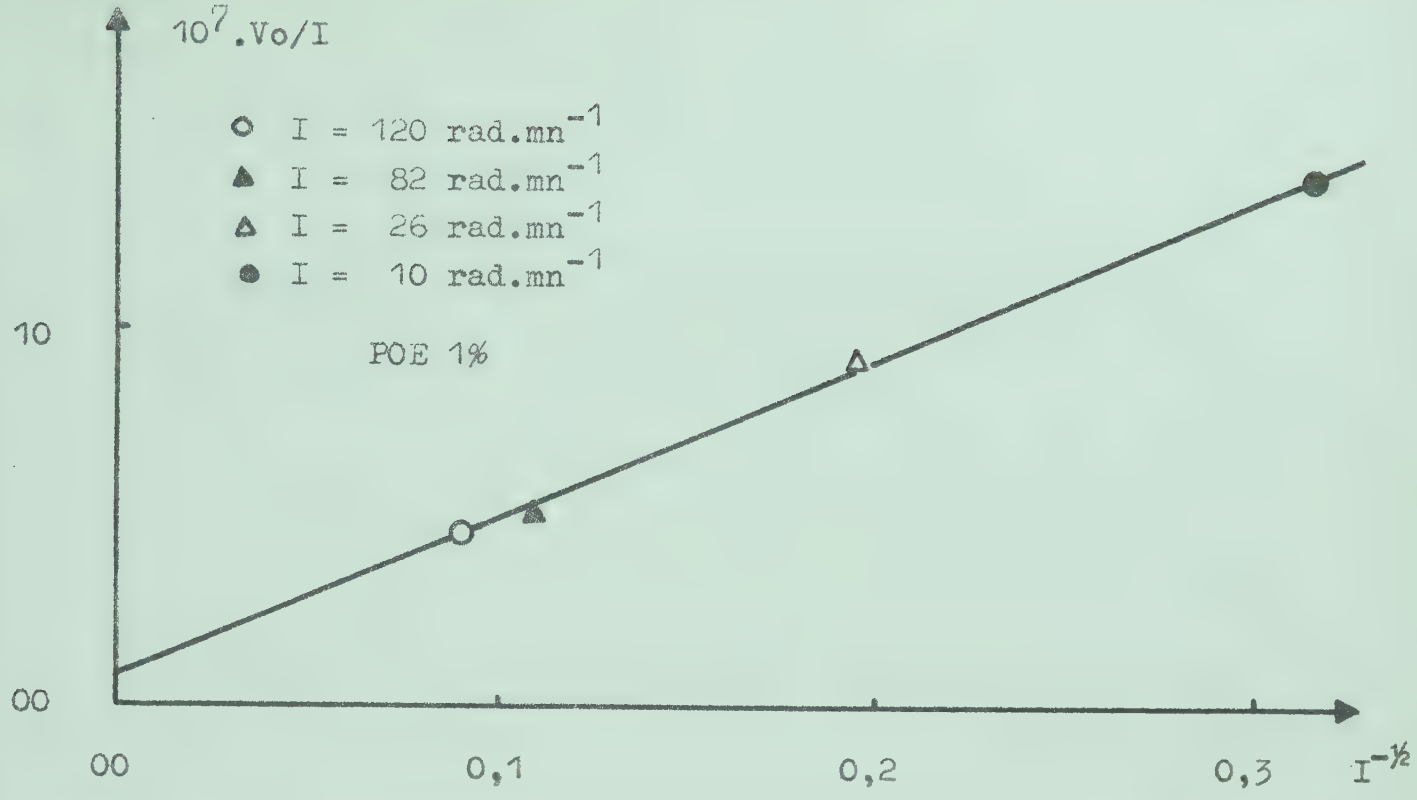


FIGURE III-2.: Détermination expérimentale des coefficients α et β.

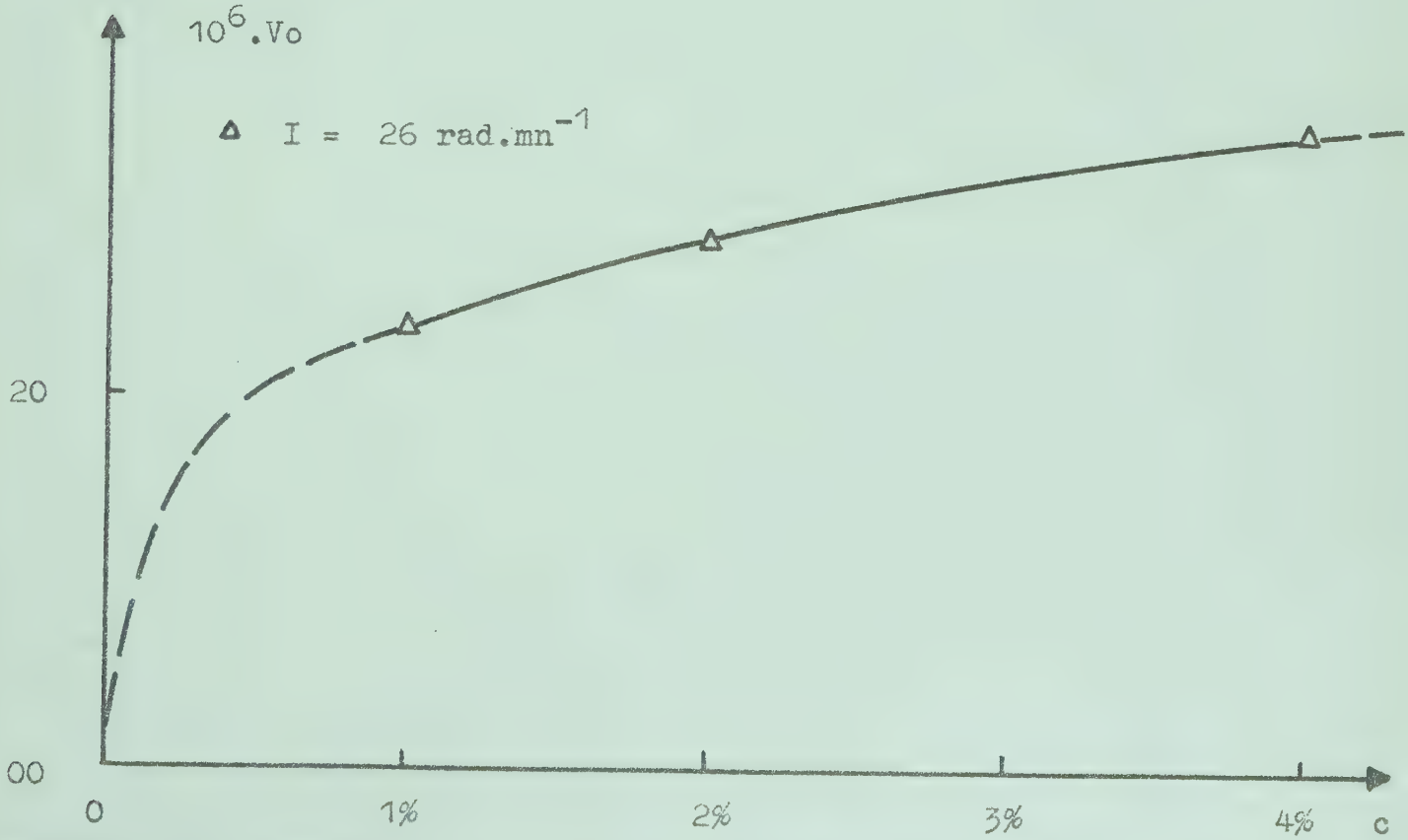


FIGURE III-3.:Effets de la concentration en POE (g.cm^{-3}) sur Vo.

Dans deux des chapitres qui suivent, il sera fait une analyse de la bibliographique de cette question (chapitre troisième), puis un traitement mathématique des systèmes cinétiques qui en découlent (chapitre cinquième). Cette analyse étayera cette hypothèse négligée tant par F. GUGUMUS que par C. CROUZET et C. DECKER.

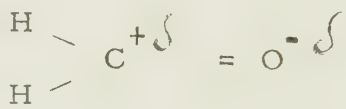
Notons enfin que la somme des productions en hémiformals et diformals telle qu'elle a été déterminée par F. GUGUMUS est elle-même sujette à caution car elle peut être encore moins importante par rapport à l'accumulation du formaldéhyde libre qu'il peut y paraître en première analyse. Le réactif constitué par l'acide chromotropique en milieu sulfurique concentré n'étant pas missible au chloroforme, F. GUGUMUS a du éliminer celui-ci avant de pratiquer le dosage des formals. L'absence, à l'époque, du moyen de détection du formaldéhyde libre que constitue la chromatographie en phase gazeuse ne l'a pas incité à vérifier que celui-ci était entièrement éliminé avec le solvant par évaporation sous vide. Or, nous avons constaté par chromatographie en phase gazeuse, au cours d'expériences de contrôle, que le formaldéhyde s'élimine difficilement et qu'il est nécessaire de pratiquer plusieurs entrainements consécutifs pour atteindre ce but. A cause de ce formaldéhyde résiduel, il n'est donc pas impossible que les valeurs du dosage en formaldéhyde lié obtenues par F. GUGUMUS soient entachées d'une erreur par excès importante.

xoxoxoxoxoxoxoxo

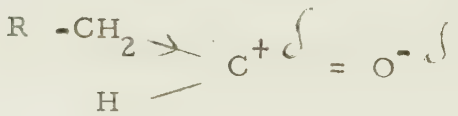
CHAPITRE TROISIEME

PROPRIETES DU FORMALDEHYDE EN SOLUTIONS AQUEUSES ET CHLOROFORMIQUES

La réactivité exceptionnelle du formaldéhyde par rapport aux autres aldéhydes aliphatiques est une propriété bien connue. Elle s'explique par le caractère dipolaire accentué du groupe carbonyle :



Par suite de l'absence de substituant donneur d'électron par effet inductif :



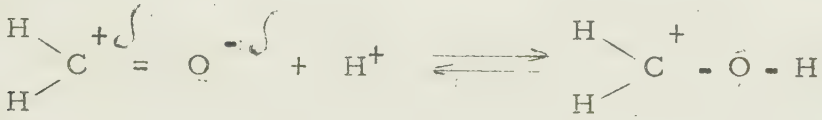
la contribution de la forme mésomère ionique limite :

est plus importante que dans les autres aldéhydes aliphatiques ; la dissymétrie de la liaison est accrue, d'où sa réactivité.

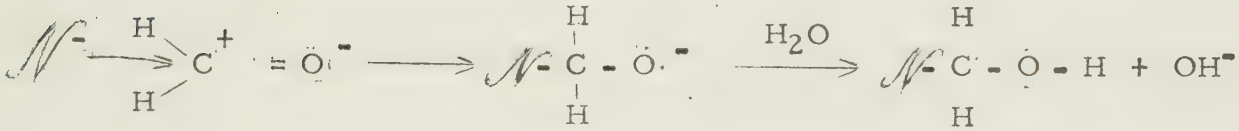
Dans cette étude bibliographique nous ne nous intéresserons qu'aux réactions d'addition nucléophiles. (attaque de $\rangle C^{\pm}_{=}$ par $\mathscr{N}^-$).

Ces réactions sont catalysées par les acides et les bases :

catalyse acide :

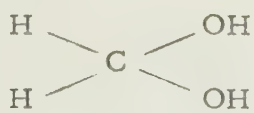


catalyse basique :



Dans l'un et l'autre cas, la catalyse rend extrême la polarisation de la liaison carbone-oxygène et donc maximales les possibilités de réaction.

Ces propriétés chimiques fondamentales permettent de rendre facilement compte de la nature différente des solutions chloroformiques et aqueuses du formaldéhyde, l'eau étant seule susceptible de fournir des espèces nucléophiles réactives : OH^- . L'attaque par les ions OH^- conduit, quelque soit le pH du milieu, à la formation de méthylèneglycol :

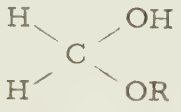


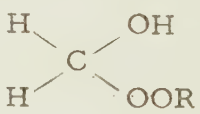
alors que dans le chloroforme le formaldéhyde libre reste sous forme carbonylée éminemment réactive.

D'où la nécessité de considérer les solutions aqueuses comme des pseudo-solutions où le formaldéhyde "libre" se trouve quasi exclusivement sous forme de méthylèneglycol, par opposition aux solutions chloroformiques qui sont des solutions vraies du formaldéhyde.

Nous conserverons néanmoins l'appellation de formaldéhyde libre dans les deux cas puisque du fait de l'instabilité de l'hydrate nous ne pourrons pas différencier l'une et l'autre forme au cours des dosages, par chromatographie en phase gazeuse notamment.

Les propriétés nucléophiles de l'eau s'étendent aux alcools et aux hydroperoxydes. Par contre les composés d'addition qui en résultent, respectivement hémiformals et peroxyhémiformals :





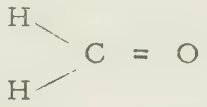
sont doués d'une plus grande stabilité, fonction de R.

Les composés d'addition, y compris les polyoxyméthylènes, constituerons, tant en solution aqueuse que chloroformique, ce que nous appelerons le formaldéhyde lié.

- Formaldéhyde total (analytique)
  - Formaldéhyde libre (monomère)
    - Formaldéhyde carbonylé $CH_2=O$ (formaldéhyde)
    - Formaldéhyde hydraté (méthylèneglycol) $CH_2(OH)_2$
  - Formaldéhyde lié
    - Polyoxyméthylènes (POM) $-(CH_2O)_n-$
    - Hémiformals $HO-CH_2-OR$
    - Peroxyhémiformals $HO-CH_2-OOR$

V. Propriétés des solutions vraies dans le chloroforme :

S.A. SCHOU-1929-(7) a montré, par comparaison des spectres d'absorption UV, que le formaldéhyde libre en solution vraie est sous forme carbonylée comme à l'état gazeux.



Par ailleurs, J.F. WALKER -1933-(8) a montré sans donner de résultats chiffrés précis, qu'à température ordinaire le formaldéhyde n'est que faiblement soluble en solution vraie et que l'excès précipite très rapidement sous forme de POM de masses élevées.

Plus récemment, H.G. JOHNSON & Coll. -1948-(9) ont déterminé le coefficient de partage K_P du formaldéhyde entre l'eau et le chloroforme à 25°C. Pour cela, des solutions aqueuses de formaldéhyde ayant des concentrations analytiques comprises entre 2,5 et 30.10^{-2} g.cm^{-3} (2,5 % et 30 %) étaient mélangées à des volumes égaux de chloroforme ; concentration analytique (CH_2O) signifiant : concentration en formaldéhyde total (libre et lié), dosable chimiquement à l'aide de l'acide chromotropique par exemple. Après agitation, le formaldéhyde total restant dans la solution aqueuse était dosé chimiquement.

Les valeurs de K_P obtenues dans ces conditions sont rappelées dans le tableau V-2..

$$K_P = \frac{(CH_2O)_o - (CH_2O)}{(CH_2O)} = \frac{(CH_2O)_{CHCl_3}}{(CH_2O)_{H_2O}}$$

avec $(CH_2O)_o$: concentration analytique en formaldéhyde dans la solution aqueuse de départ,

et (CH_2O) : concentration analytique en formaldéhyde restant dans la solution aqueuse après extraction par le chloroforme (ou autre solvant non missible à l'eau).

$(CH_2O)_o$	$10^3.K_P$
2,559 %	7,85
7,150 %	8,19
15,57 %	9,89
25,13 %	12,6
31,12 %	14,1

TABLEAU V-2 : Coefficient de partage du formaldéhyde entre le chloroforme et l'eau à 25°C (9) ; effet de la concentration analytique initiale $(CH_2O)_o$ exprimée en % ($g.cm^{-3}$).

Ces résultats montrent que très peu de formaldéhyde passe en solution chloroformique. D'après les auteurs, le formaldéhyde extrait par le chloroforme pourrait être sous forme de méthylèneglycol.

Nous retiendrons que les valeurs obtenues par ces auteurs en remplaçant le chloroforme par des ethers sont strictement du même ordre; ce fait traduit, dans un cas comme dans l'autre, la non-réactivité de ces composés envers le formaldéhyde.

Notons enfin que le dosage chimique du formaldéhyde en milieu organique n'a pas retenu jusqu'ici l'attention des chercheurs, ce qui explique que la littérature ne fournisse pratiquement aucun renseignement quant aux différentes formes polymériques sous lesquelles le formaldéhyde pourrait éventuellement se trouver dans les solutions vraies.

VI. Propriétés des pseudo-solutions dans l'eau :

Les pseudo-solutions aqueuses ont fait l'objet de nombreux travaux. Le livre "Formaldéhyde" de J.F. WALKER (10) en fait une revue très complète jusqu'à l'année 1963.

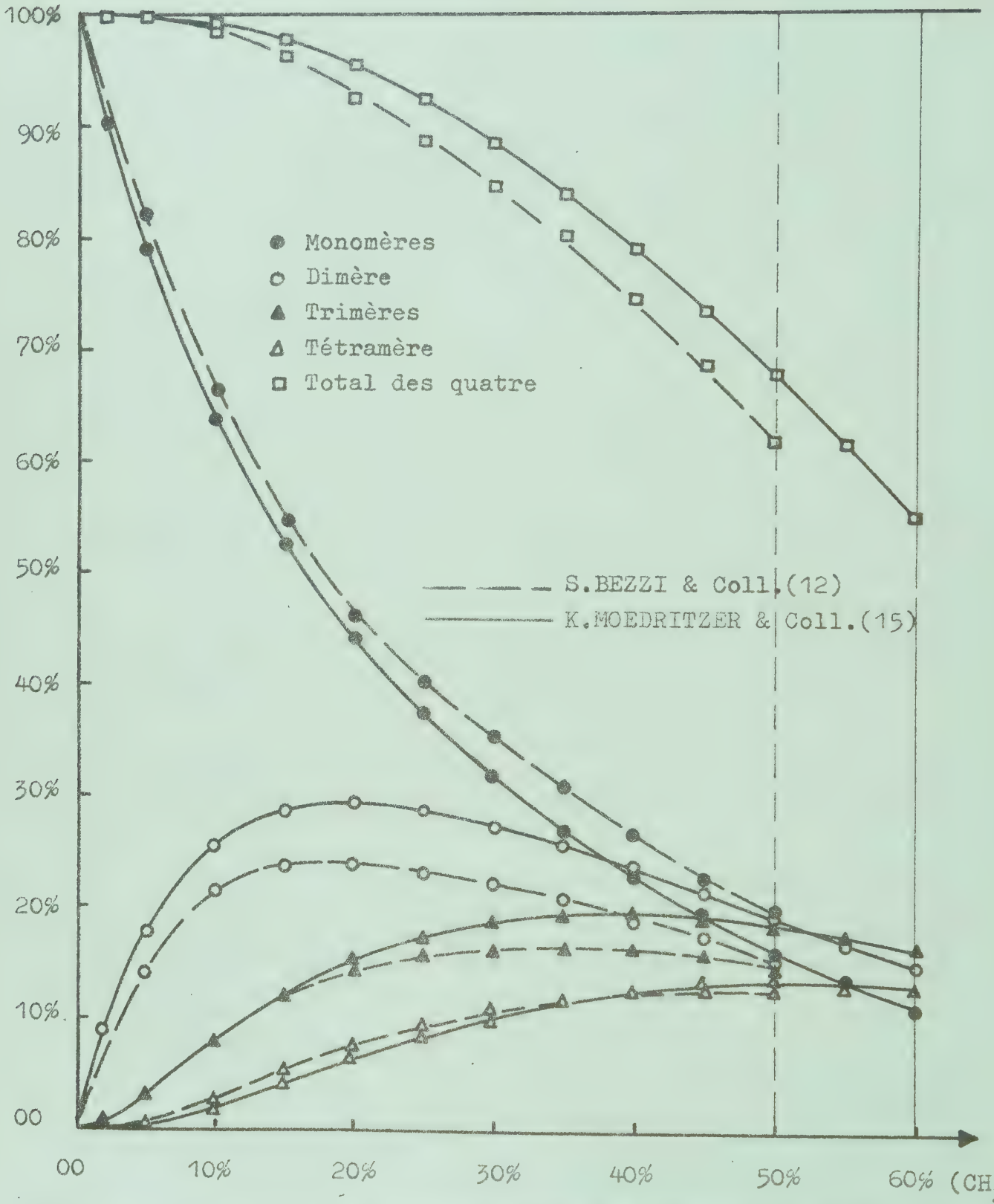


FIGURE VI-4.: Variation du pourcentage de formaldéhyde sous forme de monomères ou d'oligomères en fonction de la concentration analytique en formaldéhyde total (CH_2O) exprimée en g.cm^{-3}

Il a été établi très tôt que le formaldéhyde en solution aqueuse se trouve presque exclusivement sous forme de méthylèneglycol :

$$HO-(CH_2-O)_1-H$$

en équilibre homogène avec toute une série d'oligomères dihydroxylés : (polyoxyméthylèneglycols : POMG).

$$HO-(CH_2-O)_n-H$$

oligomères dont les degrés de polymérisation et les concentrations respectives croissent avec la concentration analytique en formaldéhyde.

A température ordinaire, la concentration analytique maximale des solutions aqueuses est de l'ordre de 30 % ($g.cm^{-3}$) ; au-delà, des POMG précipitent, établissant ainsi toute une série d'équilibres hétérogènes complexes.

VI-1. Proportions relatives des différents produits de polymérisation du formaldéhyde en équilibre dans les solutions aqueuses :

Les premières études visant à déterminer les proportions relatives des différents produits de polymérisation du formaldéhyde en équilibre dans les solutions aqueuses ont été effectuées par mesures cryométriques de la masse moyenne des espèces en solution, en fonction de la concentration analytique en formaldéhyde : F. AUERBACH & Coll. -1905- (11).

Par cette technique et en en complètant les résultats S. BEZZI & Coll. -1951-(12) ont déterminé, à 35°C et pour des concentrations analytiques en formaldéhyde allant jusqu'à 50 % ($g.cm^{-3}$), les pourcentages du formaldéhyde total se trouvant sous la forme monomère (formaldéhyde carbonylé + méthylèneglycol) et sous celle de chacun des oligomères. (voir la Figure VI-4., où ne sont représentés queles quatre premiers termes de la série des oligomères).

Ce problème a été repris récemment à l'aide de la RMN, dans l'eau lourde : (13) (14) (15). Dans le travail le plus récent, K. MOEDRITZER & Coll -1966- (15) ont abouti, après des mesures à 30°C sur des solutions allant jusqu'à 60 % ($g.cm^{-3}$), à un tableau de valeurs analogue à celui qui avait été obtenu par la méthode précédente. (Figure VI-4.). La seule information nouvelle est la mise en évidence de la formation de très faibles quantités de trioxanne, résultat confirmé très récemment par M. HELLIN - 1967- (16) à l'aide de la même technique.

De ces études, qui s'accordent quant aux résultats, nous retiendrons que pour de faibles concentrations analytiques en formaldéhyde (inférieures à environ 1 %), les seules espèces présentes dans les solutions aqueuses sont pratiquement : les formaldéhydes monomères (le méthylèneglycol étant de loin majoritaire) et le dimère, mais celui-ci à bien moindre concentration.

VI-2. Etude des cinétiques au sein des solutions aqueuses du formaldéhyde :

A notre connaissance, l'étude de la cinétique de chacun des équilibres pris individuellement n'a pas été faite, excepté dans les cas de l'équilibre entre les formes monomères que nous décrirons dans le paragraphe suivant.

Par contre, l'étude de la cinétique du phénomène global a été réalisée pour la dépolymérisation après dilution, et ceci par mesure de l'indice de réfraction des solutions.

M. WADANO & Coll. -1943- (17) ont montré ainsi que, dans un intervalle de température allant de 20°C à 25°C et au pH naturel, la constante de vitesse correspondant à cette cinétique moyenne des dépolymérisations est de l'ordre de 50 h^{-1}. Cette valeur très faible est à rapprocher de la constante de vitesse de déshydratation du méthylèneglycol qui, dans les mêmes conditions de température et de pH, est encore plus faible (15-20 h^{-1}). Ces auteurs indiquent d'autre part qu'en milieu basique la dépolymérisation est beaucoup plus rapide qu'en milieu acide et que le méthanol la ralentit.

Aucune étude ne semble avoir été entreprise sur le processus inverse.

Nous retiendrons qu'à température ordinaire et largement de part et d'autre du pH naturel, les réactions qui conduisent à un nouvel état d'équilibre après dilution sont très lentes. De ce fait, à moins d'attendre plusieurs semaines, les résultats expérimentaux obtenus sur de telles solutions dépendent plus de l'état d'avancement des réactions de dépolymérisation que de leur état à l'équilibre.

Cette remarque est importante pour définir les conditions dans lesquelles devaient être constituées les solutions étalons que nous avons utilisées pour le dosage du formaldéhyde par chromatographie en phase gazeuse : ces solutions étaient obtenues en effet par dilutions d'une solution mère aqueuse, concentrée.

VI-3. Etude de l'équilibre entre les formes monomères du formaldéhyde dans les solutions aqueuses :

Rappelons qu'aux faibles concentrations analytiques en formaldéhyde total, (CH_2O) inférieur à environ 1 %, l'équilibre entre les formes monomères du formaldéhyde est primordial car la participation des formes polymériques est alors négligeable :

$$CH_2 = O + H_2O \underset{k_d}{\overset{^2k_h}{\rightleftharpoons}} HO\,CH_2\,OH \qquad -\Delta H = 6\text{-}8\ Kcal.M^{-1}$$

^2k_h ($M^{-1}.l.h^{-1}$) : constante de vitesse du second ordre de la réaction d'hydratation,

k_d (h^{-1}) : constante de vitesse du premier ordre de la réaction de deshydratation.

La constante d'équilibre $^2K_{H_2O}$ ($M.l^{-1}$) est déterminée par la relation :

$$^2K_{H_2O} = \frac{(CH_2 = O).(H_2O)}{(HO\,CH_2\,OH)} = \frac{k_d}{^2k_h}$$

Lorsque la concentration en formaldéhyde est faible, on peut considérer que (H_2O) est constant : $(H_2O) = 55,5\ M.l^{-1}$. Dans ce cas ${}^2k_h$ est assimilable à une pseudo-constante du premier ordre ${}^1k_h$ (h^{-1}) :

$$ {}^1k_h = (H_2O) \cdot {}^2k_h $$

$$ {}^1k_h = 55,5 \cdot {}^2k_h $$

et ${}^2K_{H_2O}$ à la constante d'équilibre ${}^1K_{H_2O}$ (sans unité)

$$ {}^1K_{H_2O} = \frac{(CH_2 = O)}{(HO\ CH_2OH)} = \frac{k_d}{{}^1k_h} $$

$$ {}^1K_{H_2O} = {}^2K_{H_2O} \ / \ 55,5 $$

Quatre procédés ont été principalement utilisés pour atteindre expérimentalement la valeur de ${}^1K_{H_2O}$:

La première méthode consiste à mesurer l'absorption UV due à la transition $(n \rightarrow \pi^*)$ du groupe carbonyle dans la région des 260-300 mμ.

Dans ces conditions ${}^1K_{H_2O}$ est donné par la relation :

$$ {}^1K_{H_2O} = \frac{D}{D_o - D} $$

où D_o : densité optique du groupe carbonyle hors équilibre,

et D : densité optique du groupe carbonyle à l'équilibre,

avec $D = \varepsilon . (C=O) . L$

ε : coefficient d'extinction molaire du groupe carbonyle ($M^{-1}.l.cm^{-1}$)

(C=O) : concentration molaire en carbonyle,

L : chemin optique (cm).

La vitesse d'hydratation du formaldéhyde étant trop rapide, il est impossible d'accéder directement à la valeur de ε en solution aqueuse. De ce fait, le défaut de la méthode est qu'elle oblige ses utilisateurs à évaluer indirectement ε :

- soit en admettant que la valeur de ε obtenue dans les solutions vraies reste valable en pseudo-solution aqueuse. La valeur de $^1K_{H_2O}$ qui en découle est incertaine car d'une manière générale ε varie avec la polarité du solvant (P. GREENZAID & Coll. -1967- (18)).

- soit encore, en admettant que ε est la valeur extrapolée des coefficients d'extinction molaires mesurables en solution aqueuse pour les aldéhydes aliphatiques supérieurs, parce que l'hydratation est moindre. En appliquant cette hypothèse, et en supposant que tout le formaldéhyde de leurs solutions se trouvait sous les formes monomères, R. BIEBER & Coll. -1947- (19) ont trouvé, pour des températures allant de 20°C à 64° C, des valeurs de $^1K_{H_2O}$ qui restent en bon accord avec celles qui ont été publiées ultérieurement par les autres auteurs que nous allons citer (voir tableau VI-3.).

- soit enfin, selon L.C. GRUEN & Coll. -1963- (20), en admettant que la valeur de ε est celle qui permet à $^1K_{H_2O}$ de suivre la loi d'ARRHENIUS :

$$\frac{d(\mathrm{Log}\,{}^1K_{H_2O})}{dT} = -\frac{\Delta H}{R.T^2}$$

Cette méthode nécessite de nombreuses hypothèses simplificatrices et, selon R.P. BELL -1966- (21), les erreurs qui en découlent sont importantes. On pourra en juger en comparant les diverses valeurs de $^1K_{H_2O}$ portées dans le tableau VI-3.

La deuxième méthode pour déterminer $^1K_{H_2O}$ est fondée sur l'hypothèse que la pression partielle et la composition de la phase gazeuse au-dessus des solutions sont reliées à l'état d'équilibre des monomères en solution. M.W. HALL & Coll. -1949- (22) et A. ILICETO -1954- (23) en tirent des valeurs de $^1K_{H_2O}$ qui sont en bon accord avec celles des autres auteurs cités, à l'exception de celle de L.C. GRUEN & Coll. (20). (voir tableau VI-3.).

La troisième méthode, utilisée par N. LANDQUIST -1955- (24) puis P. VALENTA -1960- (25), consiste à déterminer $^1K_{H_2O}$ par polarographie en se basant sur le fait que seul le formaldéhyde sous forme carbonylée est réductible à la cathode de mercure et qu'ainsi la hauteur de la vague correspondante est reliée à sa concentration à l'équilibre. (voir tableau VI-3.)

Enfin, dans la quatrième méthode, les valeurs des concentrations respectives en formaldéhyde hydraté et en formaldéhyde carbonylé sont obtenues directement à l'aide de la RMN. K. MOEDRITZER & Coll. -1966- (15) fournissent de telles valeurs pour des concentrations analytiques en formaldéhyde total allant jusqu'à 60 % ($g.cm^{-3}$) à 30° C. La valeur moyenne de $^1K_{H_2O}$ que l'on peut en tirer a été portée dans le tableau récapitulatif VI-3.

La valeur généralement admise actuellement pour $^1K_{H_2O}$ est de 5.10^{-4} à 25° C ; on voit ainsi que la concentration des solutions aqueuses en formaldéhyde carbonylé ($CH_2 = O$) est toujours extrêmement faible à température ordinaire.

Année	Auteurs	Méthode	Température	$10^4 . {}^1K_{H_2O}$
1947	R. BIEBER (19)	UV	20°C	1
1955	N. LANDQUIST (24)	Polarographie	20°C	1
1947	R. BIEBER (19)	UV	25°C	5,3
1954	A. ILICETO (23)	Phase gazeuse	25°C	4,5
1960	P. VALENTA (25)	Polarographie	25°C	5,5
1963	L.C. GRUEN (20)	UV	25°C	10
1954	A. ILICETO (23)	Phase vapeur	30°C	5,7
1966	K. MOEDRITZER (15)	RMN	30°C	5
1947	R. BIEBER (19)	UV	54°C	15,8
1947	R. BIEBER (19)	UV	58°C	21,4
1954	A. ILICETO (23)	Phase vapeur	60°C	19
1947	R. BIEBER (19)	UV	64°C	30,1

TABLEAU VI-3 : Valeurs de la constante d'équilibre ${}^1K_{H_2O}$ à différentes températures.

VI-4. Etude des cinétiques au sein de l'équilibre des formes monomères du formaldéhyde en solution aqueuse :

La constante de vitesse $^1k_h(h^{-1})$ de la réaction d'hydratation dans l'équilibre :

$$CH_2 = O + H_2O \underset{k_d}{\overset{^1k_d}{\rightleftharpoons}} HO\,CH_2\,OH$$

n'a pu être déterminée expérimentalement du fait de la vitesse élevée de cette réaction.

La constante de vitesse k_d (h^{-1}) de la réaction inverse étant par contre plus facilement accessible et de nombreuses valeurs ayant été publiées, nous pouvions calculer ^1k_h à partir de la relation :

$$^1k_h = k_d / {}^1K_{H_2O}$$

Avant de donner les résultats de ce calcul, il est utile de rappeler comment les valeurs de k_d ont été déterminées par leurs auteurs.

Les premières valeurs de k_d ont été fournies par polarographie : R. BIEBER & Coll. -1947- (26), K. VESELY -1947- (27), R. BRDICKA - 1947- (28). L'emploi de cette technique reste basée sur le fait déjà signalé que seul le formaldéhyde carbonylé est réductible à la cathode de mercure et qu'ainsi la hauteur de la vague correspondante est reliée à la vitesse de déshydratation du méthylèneglycol. La solution mathématique exacte du problème de la diffusion du méthylèneglycol étant toutefois difficile à obtenir (R. BRDICKA -1960- (29)) cette technique n'a pu conduire qu'à l'estimation de l'ordre de grandeur de la vitesse de déshydratation du méthylèneglycol, vitesse qui apparaît faible en milieu neutre, mais fortement accélérée par les ions OH^-.

Plus récemment, P. Le HENAFF -1963, 1968- (30) a montré que la vitesse de réaction duformaldéhyde en solution aqueuse avec les réactifs spécifiques du groupe carbonyle (dans l'étude : SO_3^{--} et $R-NH_2$) suit une loi du premier ordre, indépendante de la nature et de la concentration du réactif :

$$CH_2(OH)_2 \underset{k_d}{\overset{k_h}{\rightleftharpoons}} CH_2 = O$$

$$SO_3^{--} + \overset{+\delta}{C}H_2 = \overset{-\delta}{O} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} {}^-O-CH_2-SO_3^-$$

Ce phénomène résulte du fait que la vitesse de la réaction d'addition (constante de vitesse k) est contrôlée par la vitesse de décomposition monomoléculaire du méthylènegycol (déshydratation) lorsque k est nettement supérieure à k_d, ce qui est en réalité toujours le cas en solution aqueuse du fait de la faible valeur de k_d.

Lorsque le pH est compris entre 3 et 8, k_d demeure constant (tableau VI-4.) ; hors de cet intervalle le processus de déshydratation s'accélère, particulièrement en milieu basique, tout en restant suffisamment lent pour qu'il continue à contrôler cinétiquement la réaction d'addition.

Notons qu'une étude générale des réactions d'hydratation du groupe carbonyle a été effectuée pour les composés les plus divers par R.P. BELL & Coll. -1966- (31) : cette étude aboutit pour le formaldéhyde à des conclusions analogues à celles de l'auteur précité. (voir tableau VI-4.).

Enfin, l'existence d'un échange isotopique observable par RMN entre l'oxygène O^{16} du groupe carbonyle et l'oxygène O^{17} de l'eau d'une solution aqueuse enrichie en H_2O^{17} a été interprétée par P. GREENZAID & Coll. -1967- (32) comme étant le résultat de l'équilibre dynamique entre les formaldéhydes monomères ; ils ont pu en tirer une valeur de k_d qui figure au tableau VI-4.

Dans le tableau récapitulatif VI-4., les valeurs de k_d sont portées à côté des valeurs de ^1k_h que nous avons calculées à partir des valeurs les plus probables de la constante d'équilibre $^1K_{H_2O}$ aux températures considérées (Extraites du tableau VI-3.).

Année	Auteurs	Méthode	Température	k_d	$10^4 . {}^1K_{H_2O}$	$10^{-4} . {}^1k_h$
1963	P. Le HENAFF (30)	Chimique	20° C	16,2	1	16,2
1966	R.P. BELL (31)	Chimique	25° C	19,8	5	4,0
1967	P. GREENZAID (32)	RMN	27° C	14,4	6	2,4

TABLEAU VI-4. : Valeurs des constantes de vitesse k_d et ^1k_h au pH naturel et à température ordinaire.

On retiendra particulièrement que la vitesse de déshydratation est extrêmement lente et qu'elle contrôle ainsi totalement en solution aqueuse les réactions d'addition sur le groupe carbonyle du formaldéhyde.

VII. Rappel des réactions d'addition des alcools et des hydroperoxydes sur le groupe carbonyle du formaldéhyde :

Nous avons cherché à dégager de la littérature les données quantitatives nécessaires au traitement mathématique des modèles cinétiques simples qui décriront les réactions parasites du formaldéhyde libéré par la dégradation oxydante du polymère sous irradiation, tant en solution chloroformique qu'en solution aqueuse. (Chapitre Cinquième).

VII - 1. Réaction d'addition des alcools sur le formaldéhyde :

Le formaldéhyde peut être mélangé en grande quantité dans les alcools. L'ensemble constitue des pseudo-solutions tout-à-fait analogues aux pseudo-solutions aqueuses : le formaldéhyde s'y trouve sous forme carbonylée en équilibre homogène avec des hémiformals (au pH naturel) et toute une série d'oligomères et polymères qui ne précipitent qu'aux fortes concentrations analytiques en formaldéhyde total.

VII-1-1 "Affinité" relative du formaldéhyde pour l'eau et les alcools :

H.G. JOHNSON & Coll. -1948- (9) ont étudié "l'affinité" relative du formaldéhyde pour l'eau et les alcools ROH en la reliant au coefficient de partage K_p du formaldéhyde entre l'eau et les alcools.

$$K_p = \frac{(CH_2O)_{ROH}}{(CH_2O)_{H_2O}}$$

Le protocole expérimental était identique à celui utilisé par ces mêmes auteurs pour déterminer le coefficient de partage entre l'eau et le chloroforme (§ V) ; ce type d'étude présente évidemment l'inconvénient de ne pas être utilisable avec les alcools miscibles à l'eau.

Les valeurs de K_p sont portées dans le tableau VII-5.

On constate sur ce tableau que le coefficient de partage est le plus souvent favorable à l'alcool : les exceptions sont les alcools amyliques secondaire et tertiaire pour lesquels semble jouer l'empêchement stérique des groupes méthyle latéraux, comme le proposent les auteurs.

ROH	$(CH_2O)_o$	K_p
n-Butylique	24, 88 %	1, 88
	2, 455 %	3, 13
sec-Butylique	24, 88 %	Phase unique
	2, 455 %	1, 21
n-Amylique	24, 70 %	1, 67
	2, 533 %	3, 15
sec-Amylique	24, 88 %	0, 874
	2, 455 %	1, 03
ter-Amylique	24, 88 %	0, 851
	2, 455 %	0, 686
n-Hexylique	25, 31 %	1, 39
	2, 455 %	2, 84

TABLEAU VII - 5. : Coefficient de partage K_p du formaldéhyde entre l'eau et divers alcools insolubles à 25° C (9) ; effet de la concentration analytique initiale $(CH_2O)_o$ exprimée en % ($g.cm^{-3}$).

VII-1-2. Etude de l'équilibre entre les alcools et le formaldéhyde :

Récemment, Le HENAFF -1966- (33) a déterminé indirectement la constante K' de l'équilibre relatif à divers alcools et glycols :

$$ROH + HO\,CH_2OH \rightleftharpoons RO\,CH_2OH + H_2O$$

$$K' = \frac{(RO\,CH_2OH).(H_2O)}{(HO\,CH_2OH).(ROH)} \qquad K' \text{ sans unité.}$$

ce travail a été réalisé à partir de dosages chimiques cinétiques suivant la méthode que l'auteur avait déjà utilisée pour déterminer la constante de vitesse de déshydratation k_d du méthylèneglycol (§ VI-4.). Les résultats sont portés dans le tableau VII-6. Ils complètent ceux de H.G. JOHNSON & Coll. -1948- (9) et sont surtout plus riches en renseignements pour nos travaux puisqu'ils se rapportent à des équilibres bien définis.

ROH	K'	$10^4.{}^2K_{ROH}$
Eau	1	55,5 ($^2K_{H_2O}$)
Méthanol	32	1,7
Ethanol	21	2,6
n-Propanol	19	2,9
n-Butanol	19	2,9
Isopropanol	10	5,6
Ethylèneglycol	16	3,5
Butanediol-1,4	16	3,5
Diéthylèneglycol	16	3,5

TABLEAU VII-6.: Constantes d'équilibre K' et $^2K_{ROH}$ pour divers alcools à 20°C (33). Comparaison avec les valeurs correspondantes pour l'eau.

On observe sur ce tableau que dans tous les cas l'hémiformal est fortement favorisé par rapport à l'hydrate correspondant.

Nous aurons besoin par la suite de connaître les caractérisatiques de la réaction équilibrée des alcools avec le formaldéhyde (nécessairement sous forme carbonylée (30)) :

$$ROH + CH_2 = O \underset{k'_d}{\overset{^2k_a}{\rightleftharpoons}} RO\,CH_2OH$$

Aussi avons-nous calculé la constante d'équilibre de cette réaction $^2K_{ROH}$ ($M.l^{-1}$) pour quelques alcools étudiés par l'auteur.

$$^2K_{ROH} = \frac{(CH_2=O).(ROH)}{(RO\,CH_2OH)}$$

Ce calcul a été fait à partir de la valeur de K' après avoir remarqué qu'en multipliant haut et bas l'expression de K' par la concentration en formaldéhyde carbonylé ($CH_2 = O$) et en associant judicieusement les diverses concentrations, on peut faire apparaître les expressions des constantes d'équilibres de la réaction du formaldéhyde avec les alcools et du formaldéhyde avec l'eau, respectivement $^2K_{ROH}$ et $^2K_{H_2O}$ (déjà définies § VI-3.) :

$$K' = \frac{(RO\,CH_2OH).(H_2O)}{(HO\,CH_2OH).(ROH)} \cdot \frac{(CH_2=O)}{(CH_2=O)}$$

$$K' = \frac{(RO\,CH_2OH)}{(ROH).(CH_2=O)} \cdot \frac{(H_2O).(CH_2=O)}{(HO\,CH_2OH)}$$

$$K' = \frac{1}{{}^2K_{ROH}} \cdot {}^2K_{H_2O}$$

d'où $${}^2K_{ROH} = {}^2K_{H_2O}/K'$$

Pour utiliser cette dernière relation, il fallait encore connaître ${}^2K_{H_2O}$ à 20° C. Nous avons calculé sa valeur en partant de la valeur la plus probable de ${}^1K_{H_2O}$ déduite du tableau VI-3.

$${}^1K_{H_2O} = 1.10^{-4} \qquad (20° C)$$

$${}^2K_{H_2O} = (H_2O).\ {}^1K_{H_2O} = 55,5.10^{-4}\ M.l^{-1}$$

Les valeurs de ${}^2K_{ROH}$ ainsi calculée pour les divers alcools sont portées dans le tableau VII-6.

La comparaison des valeurs de ${}^2K_{ROH}$ avec celle de ${}^2K_{H_2O}$ qui a été rappelée dans le tableau, montre bien que les alcools sont plus réactifs avec le formaldéhyde que l'eau. On constate en outre que la nature du substrat ne modifie pas notablement l'ordre de grandeur de la constante ${}^2K_{ROH}$; nous utiliserons cette remarque dans la suite de nos travaux.

VII-1-3. Etude des cinétiques au sein de l'équilibre constitué par les alcools et le formaldéhyde :

De la même façon qu'il avait montré l'existence du contrôle cinétique des réactions d'addition sur le groupe carbonyle par la réaction de déshydratation du méthylèneglycol en solution aqueuse (30), Le HENAFF -1966- (33) a constaté que la vitesse de réaction des hémiformals avec les réactifs du groupe carbonyle était indépendante de la nature et de la concentration de ces réactifs.

L'auteur en déduit de la même manière la constante de vitesse k'_d (h^{-1}) de la décomposition monomoléculaire des hémiformals pour divers alcools :

$$RO\,CH_2OH \underset{^2k_a}{\overset{k'_d}{\rightleftharpoons}} ROH + CH_2 = O$$

Ses valeurs sont portées dans le tableau VII-7..

Comme nous l'avions fait dans le cas de l'équilibre d'hydratation (§ VI-4.), nous avons utilisé les valeurs de k'_d pour calculer la valeur de ^2k_a ($M^{-1}.l.h^{-1}$) pour quelques alcools, à l'aide de la relation :

$$^2K_{ROH} = \frac{(ROH).(CH_2=O)}{(RO\,CH_2OH)} = \frac{k'_d}{^2k_a}$$

d'où $$^2k_a = k'_d / {}^2K_{ROH}$$

Ces valeurs de ^2k_a sont portées dans le tableau VII-7.

Comme les valeurs de $^2K_{ROH}$ données dans le tableau VII-6. et rappelées ici le laissaient prévoir, on observe que la constante de vitesse ^2k_a de formation d'un hémiformal est nettement plus élevée que celle de la formation de l'hydrate correspondant ^2k_h. En même temps, la constante de vitesse k'_d de décomposition d'un hémiformal est toujours plus faible que celle du méthylèneglycol k_d.

ROH	k'_d	$10^4 . {}^2K_{ROH}$	$10^{-3} . {}^2k_a$
Eau	14, 1 (k_d)	55, 5 ($^2K_{H_2O}$)	2, 53 (^2k_h)
Méthanol	5, 04	1, 7	29, 6
Ethanol	4, 39	2, 6	16, 9
n-Propanol	3, 82	2, 9	13, 2
n-Butanol	4, 00	2, 9	13, 8
Isopropanol	4, 32	5, 6	7, 71
Ethylèneglycol	3, 06	3, 5	8, 74
Butanediol-1, 4	3, 85	3, 5	11, 0
Diéthylèneglycol	2, 25	3, 5	6, 43

TABLEAU VII-7. : Valeurs des constantes de vitesse k'_d et ^2k_a au pH naturel et à 20°C. (33). Comparaison avec les valeurs correspondantes pour l'eau.

Sur le plan de la pratique expérimentale, il faut retenir que lors de l'élimination du solvant de nos solutions chloroformiques irradiées, en vue d'un dosage du formaldéhyde lié par l'acide chromotropique notamment, l'effet de surconcentration en ROH et $CH_2 = O$ doit favoriser la formation d'hémiformals sur les fragments lourds et légers. Cette réaction parasite rapide a donc certainement pour conséquence d'augmenter la proportion de formaldéhyde lié. Cette remarque déduite de l'analyse des divers équilibres est un argument supplémentaire pour douter des valeurs des concentrations en fromaldéhyde lié données par F. GUGUMUS (§ I-2.).

VII-2. Réactions d'addition des hydroperoxydes sur le formaldéhyde :

Au cours du dosage des produits de l'oxydation ménagée de composés organiques, de nombreux auteurs ont été amenés à envisager l'existence de réactions d'addition parasites entre les produits carbonylés de dégradation et les hydroperoxydes, pour rendre compte de leurs résultats. C.F. WURSTER & Coll. -1958- (34), L.J. DURHAM & Coll. -1958, 1960, 1962- (35) (36) (37) ont même fait participer de tels composés d'addition aux mécanismes de la dégradation thermique des hydroperoxydes en solution.

Les produits de dégradation carbonylés dont l'influence a été mise en évidence sont les aldéhydes et plus particulièrement le formaldéhyde ; les hydroperoxydes peuvent contenir l'eau oxygénée.

Selon P.L. KOOIJMAN & Coll. -1947- (38), F.H. DICKEY & Coll. -1949- (39), L.J. DURHAM & Coll. -1958- (35), C.S. SATTERFIELD & Coll. (1954- (40) et R. HIATT & Coll. -1964- (41) parmi d'autres auteurs, la réaction d'addition des hydroperoxydes sur le formaldéhyde est une réaction équilibrée qui s'établit rapidement et qui est très favorable au produit d'addition :

$$CH_2 = O + ROOH \rightleftharpoons ROO\,CH_2OH$$ peroxyhémiformal

En milieu acide et à forte concentration la réaction suivante n'est plus négligeable :

$$ROO\,CH_2OH + ROOH \rightleftharpoons ROO\,CH_2OOR + H_2O$$ diperoxyformal

Ces réactions présentent une grande analogie avec celles qui conduisent respectivement aux hémiformals et aux formals.

Malheureusement aucun de ces auteurs ne fournit les données quantitatives qui permettraient d'évaluer la valeur des constantes d'équilibre de ces réactions et a fortiori les constantes de vitesse.

Le cas de l'eau oxygénée fait exception, car il a été traité de manière assez complète, tant du point de vue chimique que cinétique.

Quoique l'eau oxygénée ne soit pas formée au cours de la radiolyse oxydante des solutions chloroformiques de POE, nous rappelerons les résultats de ces études, celles-ci constituant le seul guide auquel nous pourrons nous référer. Notons qu'au contraire la radiolyse de toutes les solutions aqueuses produit de l'eau oxygénée par suite de la recombinaison d'une partie des radicaux OH° avant leur diffusion hors des grappes d'ionisation (produit "moléculaire" d'une radiolyse.)

En faisant réagir du formaldéhyde directement sur l'eau oxygénée dans l'éther, tous ces composés étant anhydres, H. MEILAND & Coll. -1923- (42) ont isolé le peroxydihémiformal $HO\,CH_2OOCH_2OH$ qui est un solide stable d'aspect cristallin.

De plus ces auteurs ont proposé un schéma réactionnel comprenant l'étape intermédiaire -1- de formation de l'hydroperoxyhémiformal $HO\,CH_2OOH$ ainsi que des réactions -3-, -4- et -5-, susceptibles de rendre compte de l'oxydation du formaldéhyde en présence d'eau oxygénée en milieu alcalin par l'intermédiaire de la décomposition des deux composés d'addition.

-1- $H_2O_2 + CH_2 = O \underset{k''_1}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} HO\,CH_2OH$ hydroperoxyhémiformal

-2- $HO\,CH_2OOH + CH_2 = O \underset{k''_2}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} HO\,CH_2OOCH_2OH$ peroxydihémiformal

-3- $HO\,CH_2OOCH_2OH \xrightarrow{k_3} 2\,HCOOH + H_2$

-4- $HO\,CH_2OOCH_2OH \xrightarrow{k_4} HCOOH + CH_2 = O + H_2O$

-5- $HO\,CH_2OOH \xrightarrow{k_5} HCOOH + H_2O$

$H\,COOH$ acide formique

avec pour constantes des équilibres -1- et -2-, respectivement K_1 et K_2 :

$$K_1 = \frac{(CH_2{=}O).(H_2O_2)}{(HO\,CH_2OOH)} = \frac{k'_1}{k'_1} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{(HO\,CH_2OOH).(CH_2{=}O)}{(HO\,CH_2OOCH_2OH)} = \frac{k''_2}{k'_2}$$

Plus tard et dans les mêmes conditions opératoires anhydres, A. REICHE -1930- (43) a pu isoler l'hydroperoxyhémiformal intermédiaire $HO\,CH_2OOH$, composé stable d'aspect huileux.

P.L. KOOIJMAN & Coll. -1947- (38) ont donné les premières valeurs des constantes d'équilibre des réactions -1- et -2- à partir d'études cryométriques en solution aqueuse :

$$K_1 = 1,06 \cdot 10^{-2}\ M.l^{-1}$$

$$K_1.K_2 = 0,072.10^{-2}\ M.l^{-1} = \frac{(CH_2{=}O)^2.(H_2O_2)}{(HO\,CH_2OOCH_2OH)}$$

B.L. DUNICZ & Coll. -1951- (44) ont montré récemment que les deux produits d'addition pouvaient être isolés dans d'aussi bonnes conditions à partir de solutions aqueuses acides. Reprenant le schéma réactionnel imaginé par H. WEILAND & Coll. (42), ces auteurs ont confirmé par le dosage chimique qu'à 25° C les réactions de décomposition -3-, -4- et -5- sont négligeables en milieu acide et neutre. Il leur était alors plus facile de déterminer la valeur respective des constantes d'équilibre et des constantes de vitesse des réactions -1- et -2- :

Equilibre -1-	et	Equilibre -2-
$K_1 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ M.l^{-1}		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-2}$ M.l^{-1}
$k'_1 = 480 \cdot 10^{-2}$ M^{-1}.l.h^{-1}		$k'_2 = 126 \cdot 10^{-2}$ M^{-1}.l.h^{-1}
$k''_1 = 14,4 \cdot 10^{-2}$ h^{-1}		$k''_2 = 5,40 \cdot 10^{-2}$ h^{-1}

$$K_1 . K_2 = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}^2.\text{l}^{-2}$$

Les valeurs de la constante d'équilibre K_1 et de $K_1.K_2$ ainsi déterminées sont à rapprocher de celles obtenues par P.L. KOOIJMAN & Coll. (38) : on constate que l'ordre de grandeur de ces constantes reste le même, malgré la différence des méthodes utilisées et les difficultés importantes du dosage chimique.

D'autre part, si l'on compare la valeur k'_1 (4,8.M.l.h^{-1}) de la constante de vitesse de la réaction d'addition de H_2O_2 sur le formaldéhyde et celle, ^2k_h (2,53.10^3 M^{-1}.l.h^{-1}), de la réaction d'addition de H_2O, on observe que la combinaison du formaldéhyde avec H_2O_2 est considérablement plus lente. Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure cette faible valeur de k'_1 ne serait pas due au contrôle cinétique exercé par la déshydratation du méthylèneglycol, réaction qui n'a pas été introduite dans le schéma cinétique envisagé par les différents auteurs cités, bien qu'elle soit probablement déterminante sur le processus d'ensemble.

Cette remarque nous conduit à être extrêmement prudent car, s'il en est effectivement ainsi, les vitesses déterminées dans l'eau ne pourraient fournir aucune indication sur celles qui interviennent dans des solvants de la forme carbonylée tel que le chloroforme. La réponse exigerait que la réaction d'addition de H_2O_2 sur le formaldéhyde soit étudiée soit en solution vraie, dans le chloroforme par exemple, soit en pseudo-solution aqueuse, comme l'a fait P. Le HENAFF (30) pour les réactions d'addition de l'eau et des alcools sur le formaldéhyde.

A la suite de cette analyse des réactions d'addition des hydroperoxydes et de l'eau oxygénée sur le groupe carbonyle du formaldéhyde, nous sommes donc obligés de conclure que les données cinétiques sont encore insuffisantes à l'heure actuelle pour qu'il soit possible de traiter mathématiquement le modèle cinétique relatif à ces réactions en solution chloroformique.

VIII. Conclusion de l'analyse bibliographique : élimination du mécanisme de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles avec état de transition quadrangulaire pour rendre compte de l'accumulation de formaldéhyde libre en solution chloroformique :

VIII-1. Au cours de l'analyse bibliographique des propriétés chimiques du formaldéhyde en solution, nous avons souligné (§ VII-1-3.) qu'à température ordinaire, et au pH naturel pour les solutions aqueuses, la vitesse de décomposition des hémiformals $RO\,CH_2OH$ est très faible :

$$\frac{d(RO\,CH_2OH)}{dt} = -k'_d \,.(RO\,CH_2OH) \qquad \text{avec } k'_d = 4.h^{-1} \text{ environ}$$

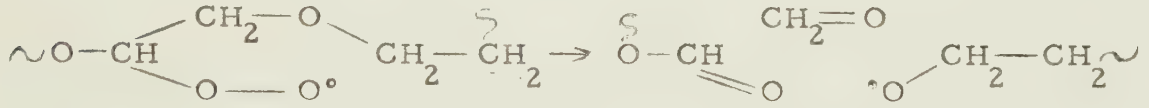
Cette conclusion est corroborée par C. DECKER qui a montré (§ II-2.) par l'observation expérimentale directe que la remise en solution aqueuse ou chloroformique du polymère autoxydé et lyophylisé n'entraîne, même après quelques heures, aucune variation mesurable de la teneur en formaldéhyde lié déterminée par le dosage à l'acide chromotropique, ni l'apparition de formaldéhyde libre détectable par chromatographie en phase gazeuse.

En ne tenant compte que de l'aspect cinétique, on peut affirmer déjà que, d'après ce qui précède, le formaldéhyde libre présent dans les solutions irradiées se trouve en concentration beaucoup trop élevée pour qu'il soit possible d'interpréter sa formation à partir de la décomposition de produits du type hémiformal qui proviendraient de la dégradation oxydante du polymère.

De plus, la valeur relative de la concentration en formaldéhyde libre par rapport à celle du formaldéhyde lié (avec toutes les réserves que nous avons déjà faites sur l'exactitude du dosage de ce dernier dans le chloroforme (§ IV. ; § VII-1-3.)) est beaucoup trop forte pour qu'il soit possible, là encore, de retenir l'hypothèse qu'elle puisse être le résultat de la décomposition des hémiformals, même dans les conditions limites où l'équilibre serait établi (§ VIII-1-2.) :

$$^{2}K_{ROH} = \frac{(CH_2{=}O).(ROH)}{(RO\,CH_2OH)} \quad \text{avec} \quad ^{2}K_{ROH} = 3.10^{-4}\ M.l^{-1}\ \text{environ}$$

La confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux de l'analyse bibliographique nous permet ainsi de franchir une nouvelle étape déterminante, à savoir que le passage par le mécanisme quadrangulaire de la décomposition monomoléculaire des radicaux PO_2° ne saurait rendre compte de l'accumulation du formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques irradiées et qu'il est nécessaire d'utiliser, comme en solution aqueuse, le mécanisme de décomposition avec état de transition hexagonal :



VIII-2. Par ailleurs, l'analyse bibliographique étaye l'hypothèse selon laquelle la présence de formaldéhyde lié dans les solutions de POE autoxydé dans l'eau et le chloroforme peut être le résultat des réactions d'addition parasites sur les alcools et les hydroperoxydes.

Elle précise que, s'il en est ainsi, les différences observées entre les valeurs relatives des concentrations en formaldéhyde libre et en formaldéhyde lié dans les solutions chloroformiques et les solutions aqueuses doivent résulter du contrôle cinétique des diverses réactions d'addition sur le groupe carbonyle du formaldéhyde par la vitesse de déshydratation du méthylèneglycol.

Le problème qui émerge de cette analyse est en définitive de savoir si le formaldéhyde lié résulte intégralement des réactions parasites du formaldéhyde libre produit par le mécanisme hexagonal, ou s'il reste nécessaire d'en expliquer une partie par le mécanisme quadrangulaire proposé par F. GUGUMUS.

La réponse à cette question exige qu'il soit possible de doser de façon précise le formaldéhyde libre en présence du formaldéhyde lié (chapitre quatrième), puis de traiter mathématiquement les résultats à l'aide des modèles représentatifs des réactions d'addition parasites du formaldéhyde (chapitre cinquième).

o11 o11 •11 o11 o11 •11 o11 o11 o

CHAPITRE QUATRIEME

°O°O°O°O°O°O°

CARACTERISATION DU FORMALDEHYDE LIBRE EN PRESENCE DE FORMALDEHYDE LIE

par chromatographie en phase gazeuse

°O°O°O°O°O°O°

Nous avons eu l'occasion de rappeler (§ II-2.) que les concentrations en formaldéhyde total (libre + lié) peuvent être déterminées, avec précision et sans traitement préalable, directement dans les solutions aqueuses irradiées par le dosage à l'acide chromotropique. Les quantités de formaldéhyde lié peuvent être atteintes par différence si l'on sait déterminer par ailleurs les quantités de formaldéhyde libre (§ II-2.).

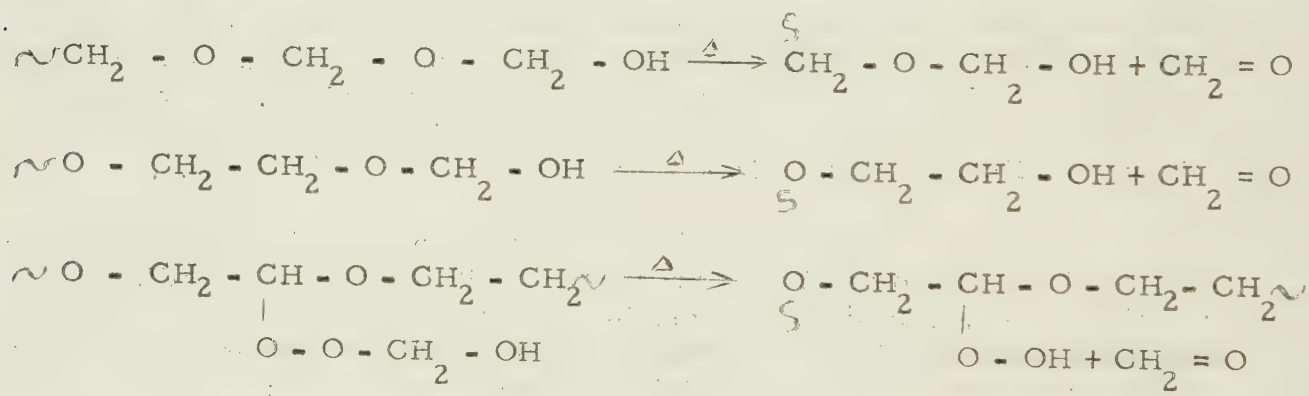
L'emploi de l'acide chromotropique n'est pas applicable aux solutions chloroformiques irradiées du fait de la non miscibilité du réactif (§ I-2.). Il n'est pas possible non plus de déterminer de manière rigoureuse les quantités de formaldéhyde lié après évaporation du chloroforme, et ceci pour deux raisons essentielles que nous rappelons :

- la première est que des produits légers de la dégradation oxydante, susceptibles d'être porteurs de la fonction formal, peuvent avoir été entraînés (F. GUGUMUS (1)).

- la seconde est fondée sur nos expériences (§ IV.) qui ont montré que l'évaporation des solvants, eau et surtout chloroforme, n'entraîne pas l'élimination totale du formaldéhyde libre et que la répétition de la manipulation est nécessaire pour y parvenir : ce résultat, prouvant que la concentration relative en formaldéhyde libre croît au cours de l'évaporation des solvants, montre que les réactions parasites doivent être accélérées au cours du traitement, y compris peut-être polymérisation.

Le formaldéhyde libre peut être dosé par chromatographie en phase gazeuse et C. DECKER (5) a utilisé cette méthode en solution aqueuse. Toutefois, nous avons pensé que le problème des perturbations du dosage susceptibles de résulter de la production additionnelle de formaldéhyde par décomposition thermique de ses composés d'addition doit être pris en considération et faire l'objet d'une étude préalable. Si cette décomposition a lieu dans l'injecteur, partie de l'appareil où la température doit toujours être la plus élevée, on observera simplement un pic plus important. Si cette décomposition se poursuit dans la colonne on observera la déformation du pic par l'apparition d'une traînée caractéristique.

Nous avons effectué cette étude sur des solutions synthétiques de formaldéhyde contenant des polyformaldéhydes car nous pourrons nous référer aux nombreux travaux dont la stabilité thermique de ces polymères ont fait l'objet. Nous supposerons par la suite que ses conclusions sont extrapolables aux hémiformals et aux peroxyhémiformals du fait de l'analogie chimique de tous ces composés.



IX. Conditions expérimentales :

IX.-1. Purification des solvants :

La purification des solvants a été suivie par chromatographie en phase gazeuse.

- EAU : bidistillée sur $KMnO_4$.

- CHLOROFORME : l'éthanol, jouant le rôle de stabilisant à la concentration de 1 %, a été éliminé du chloroforme MERCK par une série de 3 lavages à l'acide sulfurique concentré R.P. alternés avec 3 lavages à l'eau distillée et, pour finir, 4 lavages à l'eau bidistillée. Séché sur $CaCl_2$ anhydre R.P. le chloroforme était distillé sous atmosphère inerte (N_2) puis conservé au froid sur tamis moléculaire à l'abri de la lumière.

Ces méthodes ont également servi pour purifier les deux solvants avant de les utiliser pour préparer les solutions de polyoxyalkylènes à irradier.

IX-2. Préparation des solutions de formaldéhyde et de polyformaldéhydes :

Les solutions ont été préparées, par mélange de polyformaldéhyde non stabilisé et en poudre avec le solvant choisi, chauffage sous reflux en présence d'acide sulfurique concentré R.P. pendant quelques heures et récupération de la solution par distillation rapide (entraînement du formaldéhyde).

Tout d'abord, par suite du refroidissement et ensuite, au fur et à mesure de l'évolution des solutions, du polyformaldéhyde précipite. Des filtrations sur verre fritté n° 4 nous permettaient d'éliminer le polymère précipité et d'utiliser ces solutions filtrées avant qu'une nouvelle précipitation n'intervienne.

IX-3. Mode opératoire :

Pour cette étude nous avons travaillé avec un chromatographe AEROGRAPH 1520 dans les conditions générales suivantes, valables pour les solutions aqueuses et chloroformiques :

colonnes :

- phase fixe (support) : FLUOROPACK,
- phase stationnaire (imprégnation) : POEG 15000,
- longueur : l = 1,25 m,
- diamètre : ϕ = 1/4 de pouce.

détecteur :

- catharométrique.

gaz vecteur :

- nature : HELIUM,
- débit : D = 60 $cm^3.mn^{-1}$

températures :

- injecteur : t_i variant entre 40°C et 225°C,
- colonnes : t_c variant entre 70°C et 90°C,
- détecteur : t_d = 125°C, environ.

enregistreur :

- GRAPHISPOT SEFRAM,
- Vitesse de déroulement du papier : 12 $mm.mn^{-1}$.

X. Etude expérimentale des solutions chloroformiques et aqueuses de formaldéhyde et de polyformaldéhydes :

X-1. Etude des solutions chloroformiques :

Pour la commodité de l'exposé des expériences, nous distinguerons deux types de solutions chloroformiques en fonction de leur comportement :

- les solutions concentrées et instables (S_c) qui sont encore capables de perdre leur excès de formaldéhyde sous forme de polymère,

- les solutions diluées et à l'équilibre (S_d) préparées suffisamment longtemps à l'avance à partir d'une solution du type précédent par dilution d'environ 5 fois.

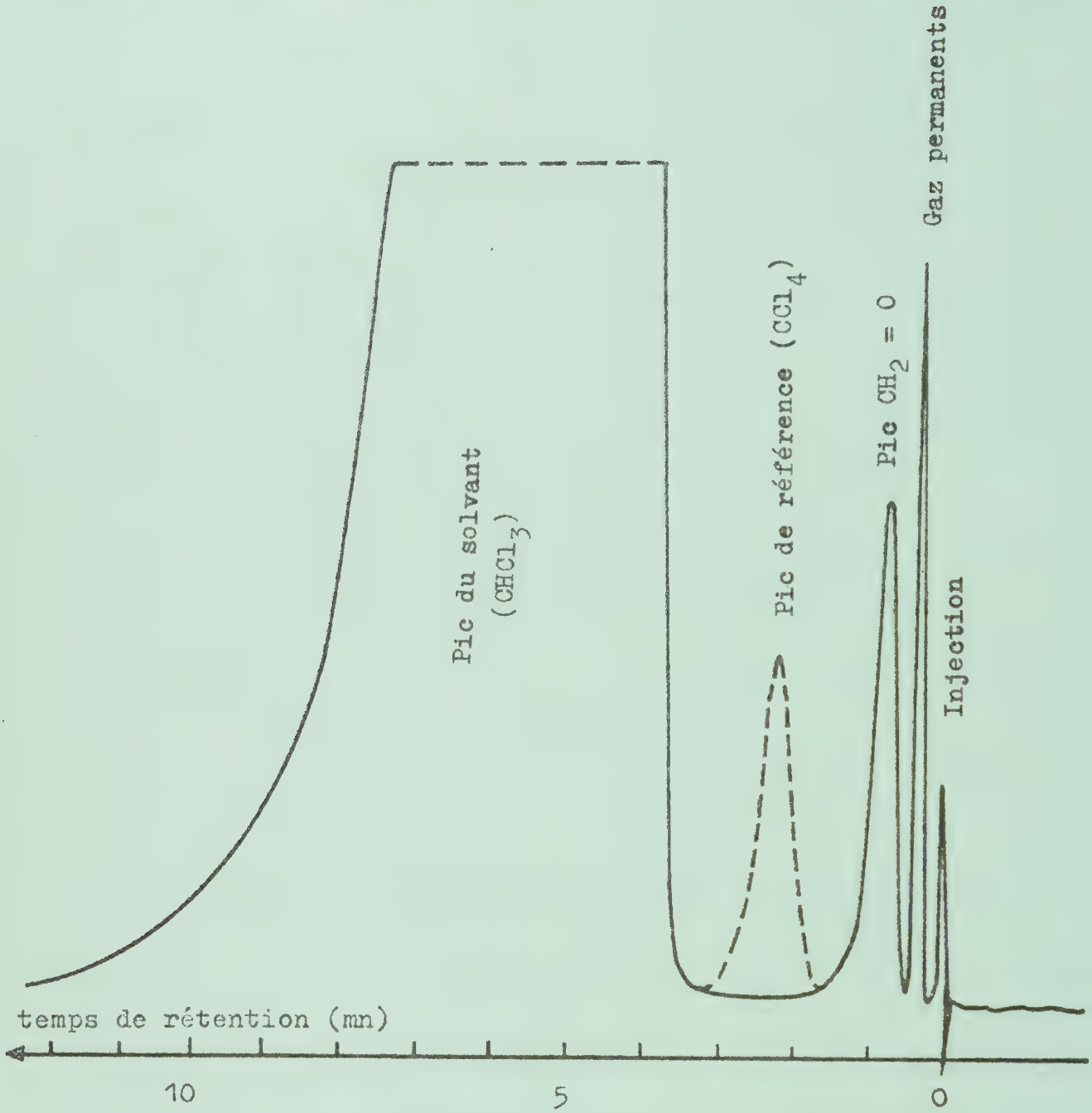


FIGURE X-5.: Chromatogramme d'une solution chloroformique :

t_i = 180°C

t_c = 80°C

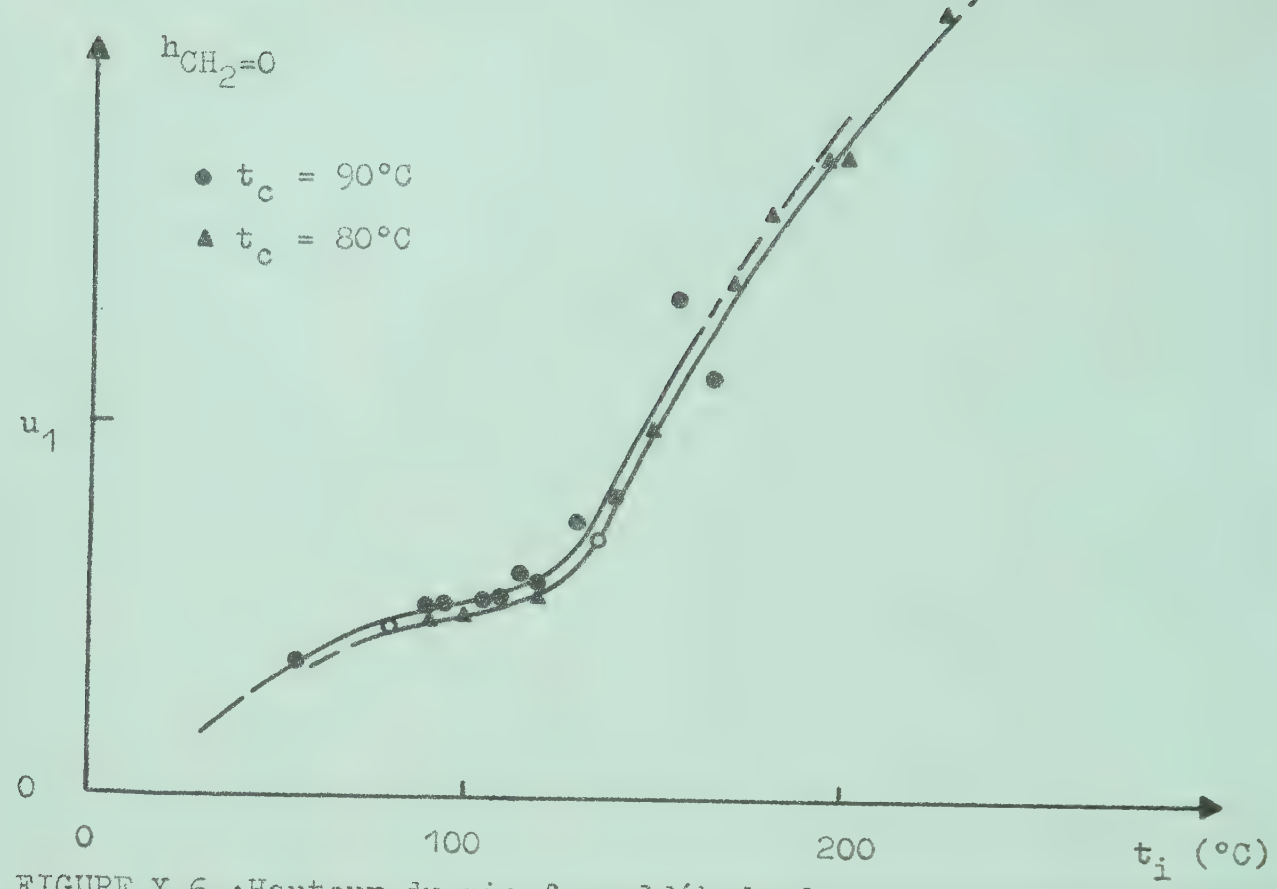


FIGURE X-6.:Hauteur du pic formaldéhyde dans une solution chloroformiq
S_c ; effet de la température d'injection.

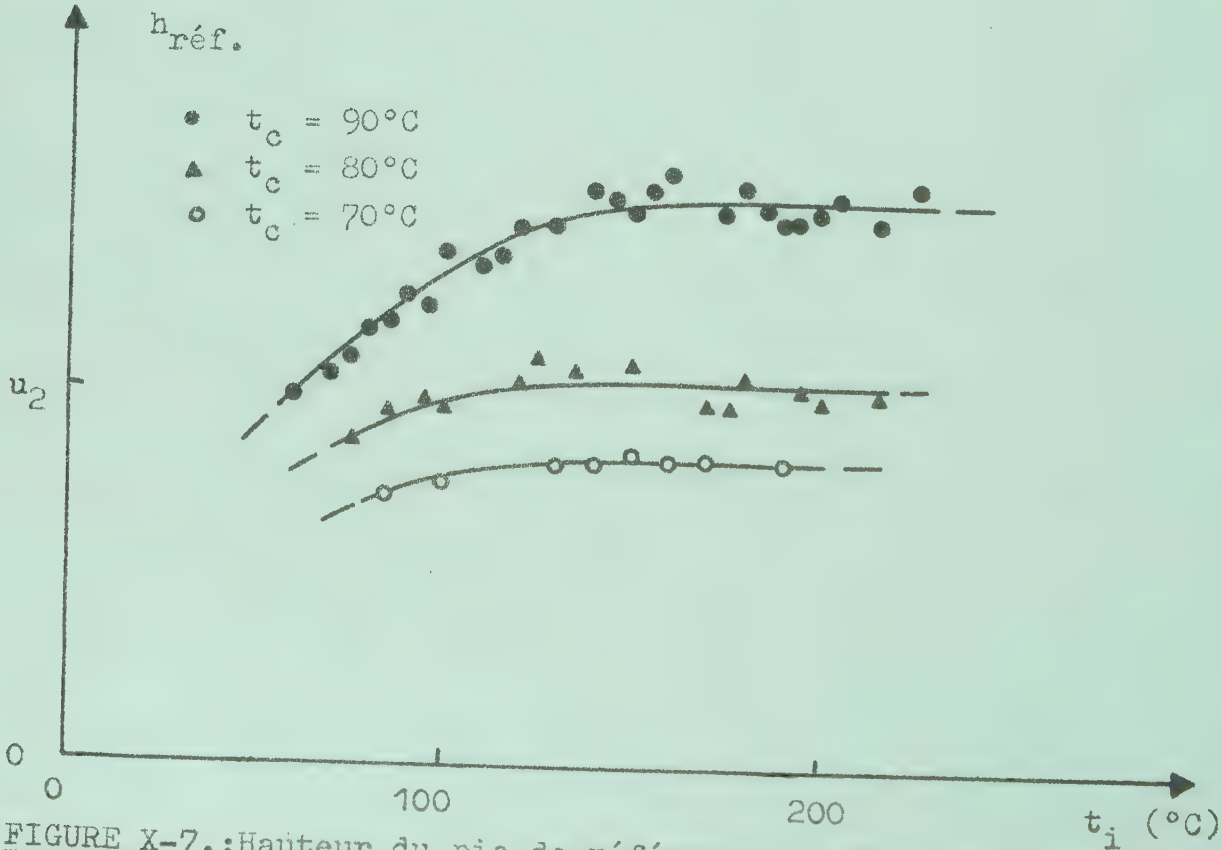


FIGURE X-7.:Hauteur du pic de référence ; effet de la température d'injection.

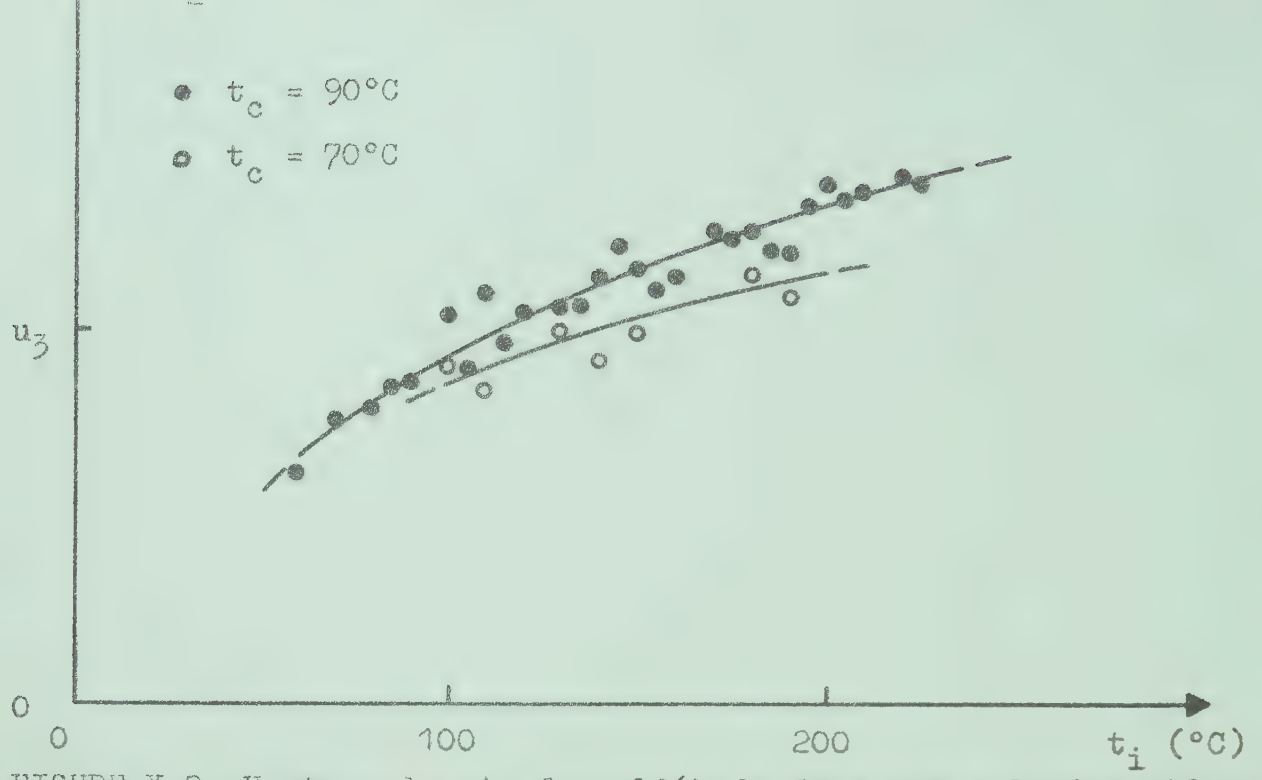


FIGURE X-8. :Hauteur du pic formaldéhyde dans une solution chloroformiqu S_d ; effet de la température d'injection.

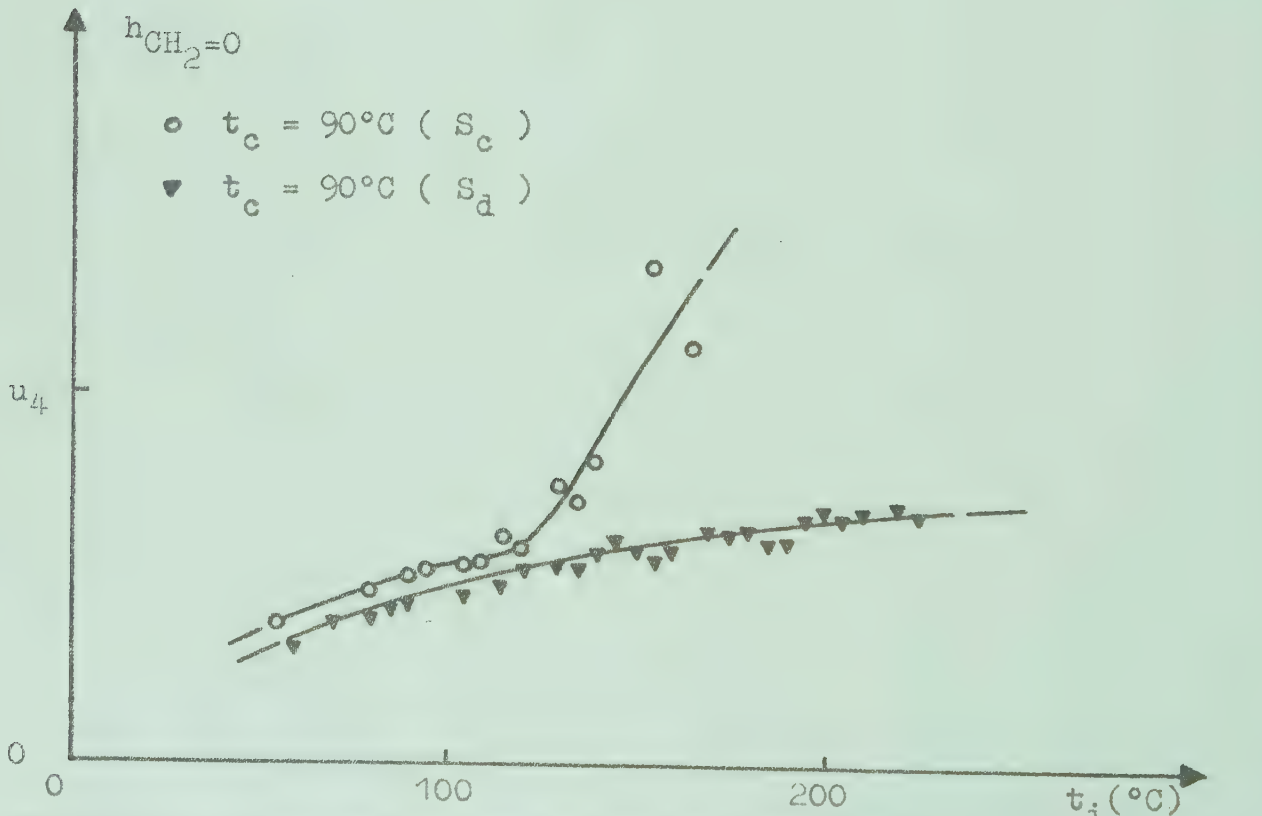


FIGURE X-9. :Comparaison des solutions chloroformiques S_c et S_d à la même température colonne ; effet de la température d'injection.

Dans les conditions générales définies ci-dessus (§ IX-3.) on observe toujours sur les chromatogrammes l'apparition d'un pic très fin et sans traînée ayant un temps de rétention très court (environ 1 mn). Compte tenu de la nature de nos solutions, ce pic ne peut être attribué qu'au formaldéhyde carbonylé. Nous avons représenté sur la figure X-5. un chromatogramme typique, avec en pointillés le pic relatif au tétrachlorure de carbone CCl_4 dont la hauteur $h_{réf.}$ nous servira de référence.

Mais en plus, dans le cas des solutions S_c, on observe un phénomène extrêmement important, à savoir que la hauteur $h_{CH_2=O}$ du pic formaldéhyde augmente nettement avec la température d'injection t_i et cela sans modification de la forme du pic. (figure X-6).

Dans le même temps, la hauteur du pic référence reste constante (figure X-7) et celle du pic relatif à une solution S_d poursuit une croissance lente et quasi linéaire (figure X-8.).

Nous avons représenté le phénomène en portant, sur la figure X-6., la variation de $h_{CH_2=O}$ (unité arbitraire u_1) relative à une solution S_c, en fonction de t_i pour deux températures colonne : t_c = 80°C et 90°C. On observe qu'indépendamment de t_c la courbe représentative croît brusquement au-delà d'une température d'injection t_i'' que l'on peut estimer à 120°C, d'après le thermomètre inclus dans l'appareil.

Sur la figure X-7. relative au pic référence CCl_4, on constate aisément que la hauteur $h_{réf.}$ de ce pic (unité arbitraire u_2) est pratiquement constante lorsque t_i est supérieure à t_i' = 100°C. Cette température d'injection correspond vraisemblablement à la température d'injection minimale nécessaire à une vaporisation instantanée des solutions. Le temps de rétention de CCl_4 étant plus long que celui du formaldéhyde, la hauteur du pic qui lui correspond est plus sensible à l'effet de la température colonne que ce dernier (effet connu d'élargissement à surface constante).

On voit sur la figure X-9. que, pour une même température colonne t_c = 90°C et après avoir normalisé les unités arbitraires u_1 et u_3 à u_4, les courbes de type différent relatives aux solutions S_c et S_d ont une partie commune et peu inclinée entre t_i' = 80°C et t_i'' = 120°C.

Cette confrontation nous conduit à la conclusion que la brusque croissance des courbes relatives à S_c au-delà de $t''_2 = 120°C$ ne peut être due qu'à un apport supplémentaire de formaldéhyde carbonylé par suite de la dépolymérisation des polyformaldéhydes en solution et, qu'en conséquence, le dosage du formaldéhyde libre est possible si la température d'injection reste inférieure à 120°C environ.

X-2. Etude des solutions aqueuses :

En solution aqueuse, nous pouvions attendre le même phénomène, quoique les concentrations des solutions concentrées S_c ne puissent être du même ordre de grandeur que dans le chloroforme du fait des propriétés différentes des solutions.

Les quelques expériences qui ont été faites en vue de compléter les résultats obtenus dans le chloroforme nous ont donné les renseignements suivants :

1.) le pic du formaldéhyde apparaît avec le même temps de rétention,

2.) une solution S_c conduit bien à une courbe de variation de $h_{CH_2=O}$ en fonction de t_i semblable à celles obtenues pour ces solutions dans le chloroforme (figure X-10.), mais il faut remarquer que le "plateau" est atteint et se termine à des températures t'_i et t''_i plus élevées ($t'_i = 130°C$ et $t''_i = 170°C$) que dans le chloroforme et que la croissance ultérieure de la courbe est plus lente,

3.) la courbe relative à une solution S_d, bien qu'ayant une concentration en formaldéhyde total du même ordre que dans le cas des solutions chloroformiques S_d étudiées ($10^{-2}M.l^{-1}$ environ), conserve (figure X-11.) la même allure que pour une solution aqueuse S_c.

Ces renseignements préliminaires nous amènent à formuler diverses propositions :

- le fait que t'_i soit plus élevée dans l'eau ($t'_i = 130°C$) que dans le chloroforme ($t'_i = 80°C$) traduit très vraisemblablement le résultat du processus de décomposition du méthylèneglycol, puisque le temps de rétention du pic chromatographique des solutions aqueuses est identique à celui du pic relatif au formaldéhyde carbonylé dans le cas des solutions chloroformiques.

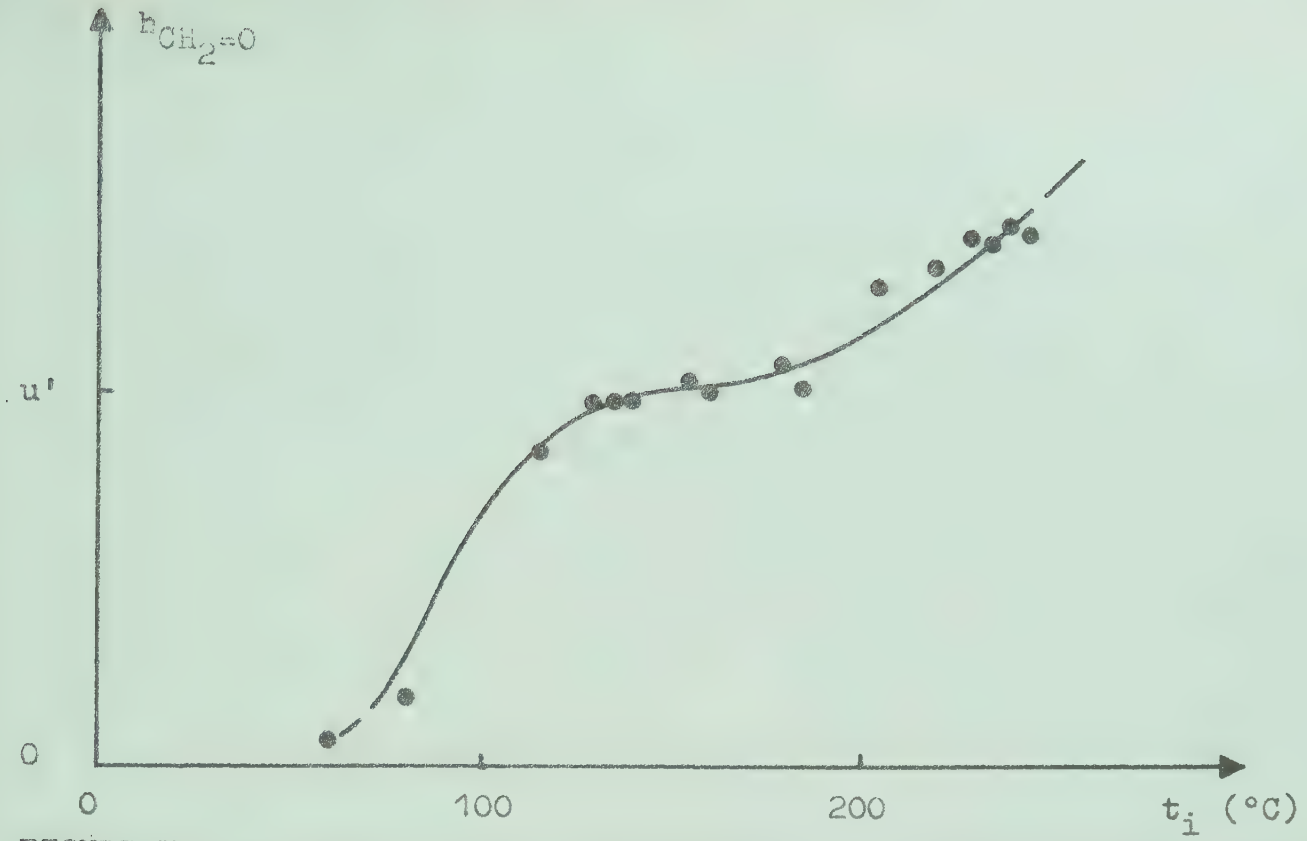


FIGURE X-10.:Hauteur du pic formaldéhyde dans une solution aqueuse S_c ; effet de la température d'injection.

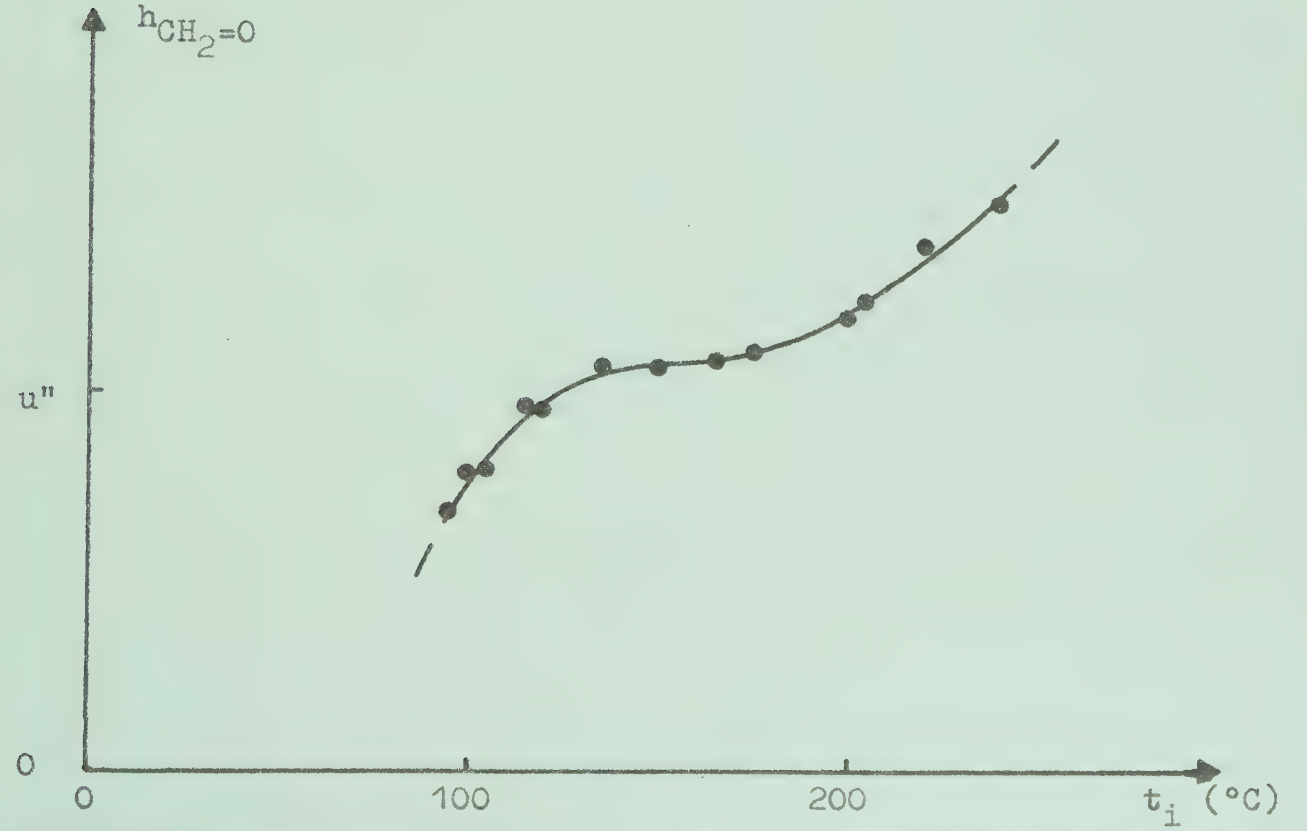


FIGURE X-11.:Hauteur du pic formaldéhyde dans une solution aqueuse S_d ; effet de la température d'injection.

- le fait que l'allure des courbes obtenues à partir de solutions aqueuses S_c et S_d soit la même, contrairement à ce qui a lieu pour les solutions chloroformiques, prouve que les solutions aqueuses même diluées restent riches en polymères. Or, d'après ce que nous avons rappelé dans la partie bibliographique (§ VI-1.), ce fait pourrait paraître étonnant si une explication ne nous était immédiatement fournie dans le même chapitre (§ VI-2.) : celle-ci est très probablement que le temps écoulé après la préparation des solutions S_c selon la méthode générale décrite dans le paragraphe IX-2. et leur dilution de 50 fois pour obtenir les solutions S_d, est trop court pour que les réactions en solution aqueuse entre les formes monomères et les diverses formes polymériques aient pu suffisamment évoluer vers le nouvel état d'équilibre.

XI - Application à la caractérisation du formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques irradiées :

Les expériences témoins réalisées sur des solutions synthétiques de formaldéhyde et de polyformaldéhydes nous ont ainsi permis de déterminer des conditions satisfaisantes d'emploi de la chromatographie en phase gazeuse pour rechercher et doser séparément le formaldéhyde libre susceptible de s'accumuler dans les solutions irradiées, sans risquer de voir les résultat faussés par la décomposition thermique des composés d'addition du formaldéhyde.

Nous avons adopté dans toutes les analyses la température moyenne d'injection suivante :

$t_i = 100°C$, pour les solutions chloroformiques.

C'est en suivant ce protocole expérimental que nous avons réussi,

- à démontrer la présence du formaldéhyde libre dans les solutions chloroformiques irradiées et à en déterminer la cinétique d'accumulation (résultats donnés par anticipation dans le deuxième chapitre § III-2.),

- à prouver que la décomposition de composés de type formal ne pourrait rendre compte de cette production de formaldéhyde et qu'il est dès lors nécessaire d'introduire le mécanisme de décomposition des PO_2° fondé sur un état de transition hexagonal dans l'interprétation des résultats obtenus dans le chloroforme, comme dans l'eau. (§ VIII-1.).

XII. Extension possible au dosage du formaldéhyde total :

Dans cette étude méthodologique, nous n'avons attaché d'importance qu'au dosage du formaldéhyde libre. Il est néanmoins évident qu'en adaptant l'emploi des chromatographes à des températures d'injection plus élevées et à des temps de présence plus long des solutions dans l'injecteur, la décomposition totale de tous les composés d'addition du formaldéhyde doit être réalisable dans la phase d'injection, et permettre ainsi de doser la totalité du formaldéhyde libre et lié.

Ces expériences n'étaient pas indispensables pour la suite de notre travail. Il est utile d'insister néanmoins sur l'intérêt de la méthode proposée. Son application permettrait en effet de résoudre d'une manière très générale et élégante les difficultés et les limitations d'emploi du dosage par l'acide chromotropique, puisqu'elle fournirait à la fois la quantité de formaldéhyde libre et la quantité de formaldéhyde lié par différence entre le formaldéhyde total et le formaldéhyde libre, ceci quelle que soit la nature du solvant.

°O°O°O°O°O°O°O°

CHAPITRE CINQUIEME

::::::::::::::

RESOLUTION MATHEMATIQUE ET ETUDE GENERALE DES SYSTEMES CINETIQUES RELATIFS AUX REACTIONS PARASITES DU FORMALDEHYDE EN SOLUTION.

::::::::::::::

L'étude bibliographique des réactions d'addition du formaldéhyde en solution nous a montré que le formaldéhyde libéré par la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles suivant un mécanisme avec état de transition hexagonal peut réagir avec les alcools et les hydroperoxydes (§ VII-1. et § VII-2.) pour conduire respectivement à la formation d'hémiformals et de peroxyhémiformals.

La question qui reste en suspens est de savoir si l'on peut intégralement rendre compte des quantités de formaldéhyde lié par des réactions parasites conduisant aux produits mentionnés ci-dessus, ou s'il reste nécessaire de conserver le schéma de décomposition des radicaux peroxyle suivant un mécanisme avec état de transition quadrangulaire pour en expliquer une partie (§ VIII-2.).

En collaboration étroite avec C. CROUZET, nous avons abordé ce problème par l'étude mathématique des systèmes cinétiques généraux dont les réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique sont des exemples d'application. Dans le cadre de ce travail nous n'avons pas recherché les solutions des systèmes cinétiques en solution aqueuse, mais nous avons esquissé la méthode qui devrait y conduire.

XIII. Etablissement d'un modèle mathématique représentatif des réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique :

XIII-1. Définition chimique du milieu réactionnel :

En solution chloroformique, le formaldéhyde produit sous irradiation s'accumule sous forme carbonylée $CH_2 = O$ et participe aux réactions parasites équilibrées.

Les autres espèces chimiques qui participent aux réactions parasites ont deux origines :

CAS I : elles ont été introduits avant la mise sous irradiation : fonctions alcool des extrémités de macromolécules et impuretés telles que l'eau,

CAS II : elles sont formées en même temps que le formaldéhyde : fonctions alcool des fragments dégradés et groupes hydroperoxydes.

Les réactions parasites se poursuivent après irradiation tant que l'équilibre n'est pas atteint ; ce phénomène constitue l'effet prolongé de l'irradiation.

XIII-2. Description des schémas cinétiques correspondants aux CAS I et CAS II ; définition d'un schéma cinétique unique :

Les schémas cinétiques généraux dont les hypothèses de départ coïncident avec les données expérimentales et bibliographiques relatives aux réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformiques, sont :

CAS I : un produit primaire X de la radiolyse est formé à la vitesse constante A $(M.l^{-1}.h^{-1})$. Il réagit avec une espèces Y, initialement présente à la concentration molaire Yo $(M.l^{-1})$, pour conduire à la formation du produit parasite Z selon une réaction bimoléculaire dont la constante de vitesse, du second ordre, est C $(M^{-1}.l.h^{-1})$. Le produit parasite Z peut se décomposer en régénérant X et Y selon une réaction monomoléculaire dont la constante de vitesse, du premier ordre, est E (h^{-1}). Contrairement à la manière habituelle, nous définirons l'équilibre ainsi établi par la constante K :

$$K = \frac{X.Y}{Z} = \frac{E}{C} \qquad K(M.l^{-1})$$

Ces hypothèses de départ peuvent être résumées par le schéma cinétique suivant :

$$\xrightarrow{A} X$$

$$X + Y \underset{E}{\overset{C}{\rightleftharpoons}} Z \qquad \text{CAS I}$$

(Yo)

(A, Yo, C, E)

On reconnait facilement que :

X peut représenter le formaldéhyde,

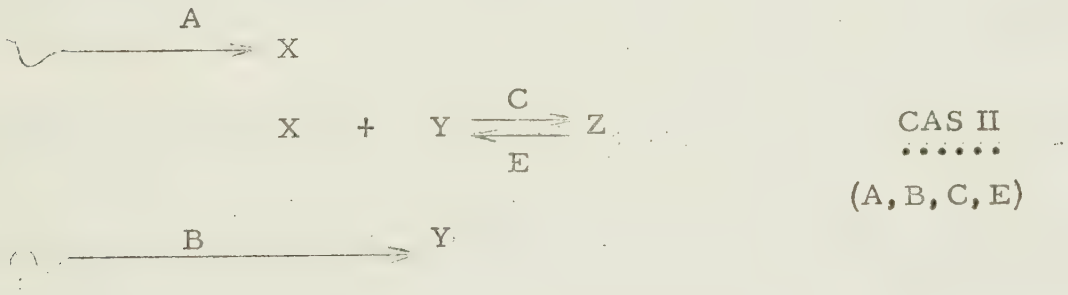
Y peut représenter les macromolécules dihydroxylées,

Z peut représenter des hémiformals.

CAS II : Les variables X et Z ainsi que les paramètres cinétiques A, C et E gardent la même signification que dans le CAS I.

Mais dans le CAS II, le produit Y est un produit primaire de la radiolyse, formé, parallèlement à X, à la vitesse constante B ($M.l^{-1}.h^{-1}$), et non plus une espèce présente initialement.

Ces nouvelles hypothèses de départ peuvent être résumées par le schéma cinétique suivant :



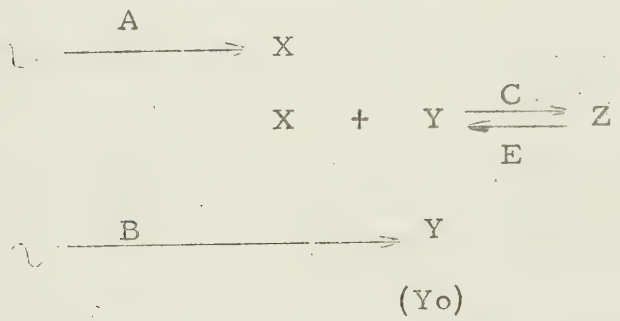
Là encore, X peut représenter le formaldéhyde,

Y peut représenter les fragments dégradés hydroxylés,
les hydroperoxydes,

Z peut représenter les hémiformals,
les peroxyhémiformals.

De ces deux hypothèses de travail découlent deux systèmes d'équations différentielles du premier ordre S_I et S_{II} distincts, mais dont l'étude peut être ramenée à celle d'un système unique S_{III}, lui aussi du premier ordre.

Le schéma cinétique qui correspond à S_{III} définit le CAS III :



CAS III

(A, B, Yo, C, E)

L'étude du CAS I pourra s'effectuer en annulant B (Yo≠O) et l'étude du CAS II en annulant Yo (B≠O), au moment de la résolution du système différentiel unique S_{III}.

XIII-3. Mise en équation du CAS III : système différentiel unique S_{III} :

Le système de trois équations différentielles du premier ordre en X(t), Y(t), Z(t) et t (t : temps d'irradiation en heures) qui découle directement des hypothèses réunies dans le CAS III est de la forme :

$$dX/dt = A - C.X.Y + E.Z \quad \text{avec } Xo = O$$

$$dY/dt = B - C.X.Y + E.Z \quad \text{avec } Yo = Yo$$

$$dZ/dt = C.X.Y - E.Z \quad \text{avec } Zo = O$$

La loi de conservation des masses permettant d'écrire les deux relations :

$$X + Z = A.t$$

$$Y + Z = B.t + Yo$$

ce système différentiel peut être réduit à un système plus simple S_{III} du premier ordre en X(t) et t :

$$S_{III}\begin{cases} dX/dt = A - C.X.((B-A).t + Yo + X) + E.(A.t - X), \text{ avec } Xo = O \\ Y = (B-A).t + Yo + X \\ Z = A.t - X \end{cases}$$

La résolution sous forme analytique de S_{III} étant impossible, nous avons dû procéder à son analyse numérique en vue d'effectuer ensuite les calculs sur calculateur.

Ces calculs ont été faits sur IBM 360-40 au Centre de Calcul de l'Université de Strasbourg ainsi que sur IBM 1130 au Centre de Recherches sur les Macromolécules.

Nous avons utilisé une méthode d'itération de RUNGE-KUTTA d'ordre 4. Cette méthode consiste à approcher les solutions X(t) du système S_{III} par des valeurs X_n aux instants t_n ($t_n = n.p$, p étant le pas de calcul). Les valeurs de X_n sont déterminées à l'aide de la relation de récurence :

$$X_{n+1} = X_n + \frac{1}{6}.(k_1 + 2.k_2 + 2.k_3 + k_4)$$

où :

$$k_1 = p.F(t_n, X_n)$$

$$k_2 = p.F(t_n + \frac{p}{2}, X_n + \frac{k_1}{2})$$

$$k_3 = p.F(t_n + \frac{p}{2}, X_n + \frac{k_2}{2})$$

$$k_4 = p.F(t_n + p, X_n + k_3)$$

avec $dX/dt = F(t, X)$

$Xo = O$

$to = O$

Nos irradiations sont généralement pratiquées sur 100 h, néanmoins, nous avons décidé d'étudier les courbes théoriques d'accumulation sur 400 h afin de pouvoir dégager les allures générales de celles-ci.

La valeur du pas de calcul p est fortement déterminée par les valeurs respectives des paramètres cinétiques A, B, C et E ainsi que par Yo ; aussi la recherche d'un compromis entre temps de calcul raisonnable (p élevé) et précision suffisante des résultats numériques (p faible) pose-t-elle des problèmes d'exploitation qui n'ont pas toujours été résolus.

Les faibles valeurs du pas de calcul p que nous avons dû utiliser en définitive ($p = 10^{-1}h$, $p = 10^{-2}h$, et même moins) n'impliquaient pas de sortir les valeurs de X, Y, Z et t à chaque itération sur 400 heures. Nous avons donc choisi un pas d'écriture différent du pas de calcul, et variable, de telle façon que soit favorisée l'étude de la partie initiale des courbes théoriques d'accumulation :

de 2 en 2 heures, de O à 20 heures,

de 5 en 5 heures, de 20 à 100 heures,

de 25 en 25 heures, de 100 à 400 heures.

Nos courbes expérimentales d'accumulation sont généralement tracées sur 100 h à partir de 5 ou 6 points, chacun de ceux-ci étant obtenu par le dosage d'échantillons prélevés après un temps d'irradiation déterminé (aux environs de t = 10 h, 25h, 50 h, 75h et 100 h).

Nous confondrons par la suite le tableau des diades (X_n, t_n) ainsi obtenues avec la fonction X(t),

X désignera à la fois : le nom du produit et la valeur de sa concentration molaire $(M.l^{-1})$.

X(t) : la fonction faisant correspondre à t une valeur de X, ainsi que la courbe théorique d'accumulation de X en fonction du temps.

Il en sera de même pour Y et Y(t), pour Z et Z(t).

L'éventail des valeurs attribuées aux paramètres cinétiques A, B, C et E ainsi qu'à Yo a été choisi aussi large que possible, compte tenu de l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux accumulés au laboratoire et des impératifs du calcul machine.

A et B	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	$(M.l^{-1}.h^{-1})$
Yo	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	$(M.l^{-1})$
C et E	10^{1}	10^{2}	10^{3}	10^{4}	10^{5} 10^{6} (respect. : $M^{-1}.l.h^{-1}$ et h^{-1}).

Afin de pouvoir comparer les différentes courbes d'accumulation de X, nous avons défini une fonction auxiliaire PX(t), (Pertubation sur X au temps t) qui représente le pourcentage de X consommé par les réactions parasites par rapport à la quantité de X formée, au temps t :

$$PX(t) = 100.\frac{(A.t - X(t))}{A.t}$$

Parmi ces valeurs de PX(t) il sera commode par la suite de distinguer la valeur PXM, valeur maximale de PX(t) sur une période d'irradiation de 100 heures à partir de l'origine. Cette période correspond en effet à la durée moyenne de nos irradiations.

XIV. Etude des courbes théoriques d'accumulation obtenues pour le CAS I :

Le CAS I est étudié à partir du système S_{III} en annulant B au moment de la résolution numérique ($Yo \neq O$).

Nous avons distingué entre les systèmes où E = O (pas d'équilibre entre X, Y et Z) et les systèmes où $E \neq O$ (équilibre).

XIV-1. Etude des courbes théoriques d'accumulation sans équilibre :

Pour le système cinétique sous irradiation défini par la triade (A, Yo, C), les courbes théoriques d'accumulation X(t) du produit primaire X en fonction du temps d'irradiation t, présentent toutes la même allure. Nous distinguerons trois parties (voir figure XIV-13. notamment).

- la partie initiale : où X(t) reste proche de la droite de formation de X :

$$X = A.t$$

- la partie intermédiaire : caractérisée par un point d'inflexion, de pente positive inférieure à A, autour duquel X(t) est quasi linéaire,

- la partie asymptotique : où X(t) tend vers la droite :

$$X = A.t - Yo$$

Dans le même temps :

- la courbe Z(t) tend, avec une vitesse initiale nulle, vers une concentration limite égale à Yo, de telle manière que :

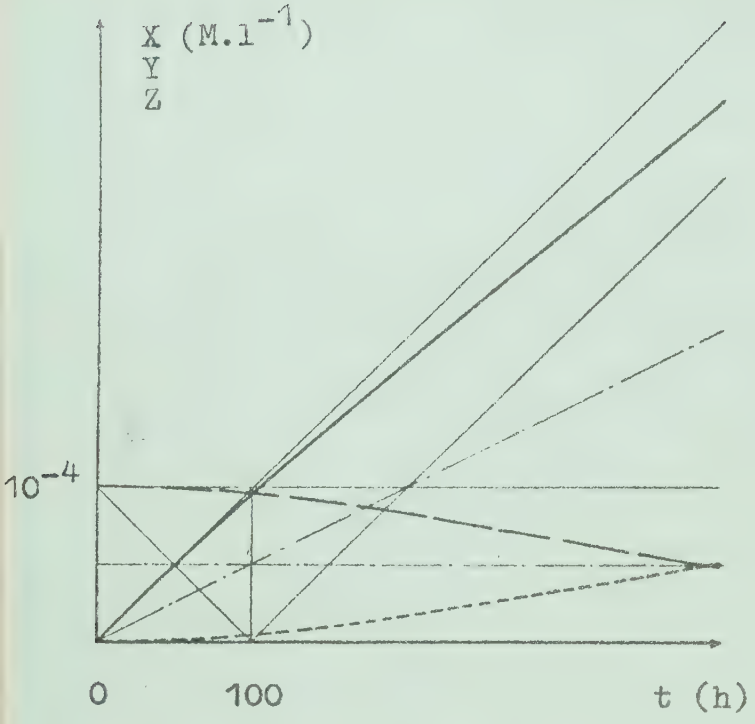


FIGURE XIV-12.: CAS I (A,Yo,C)

A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
C = 10 M^{-1}.l.h^{-1} .

PXM = 5%

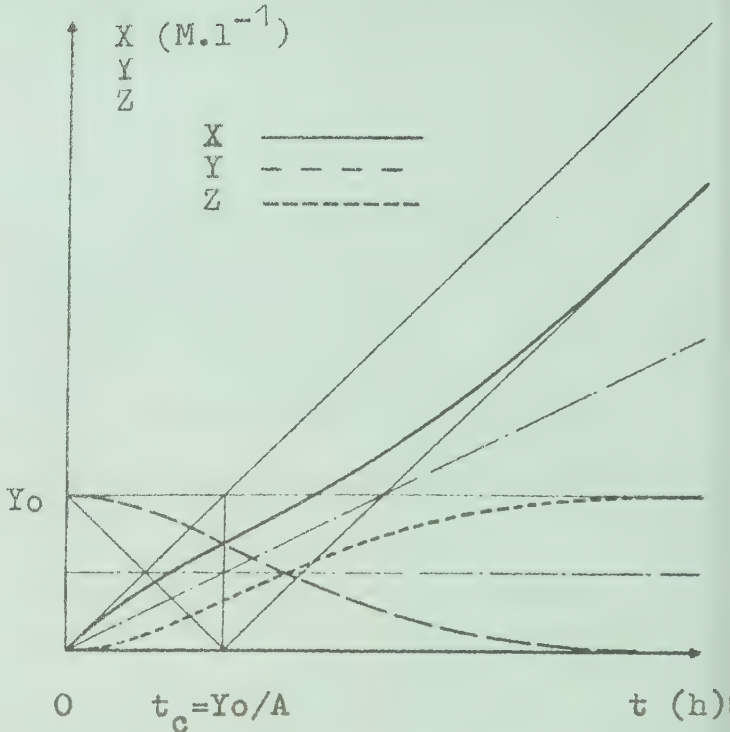


FIGURE XIV-13.: CAS I (A,Yo,C)

A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
C = 10^{2} M^{-1}.l.h^{-1} .

PXM = 32%

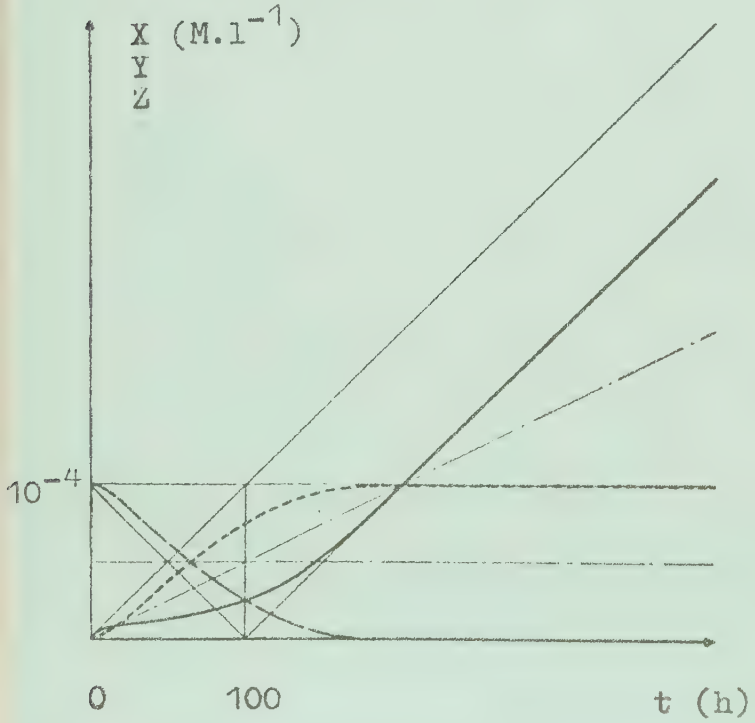


FIGURE XIV-14.: CAS I (A,Yo,C)

A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
C = 10^{3} M^{-1}.l.h^{-1} .

PXM = 75%

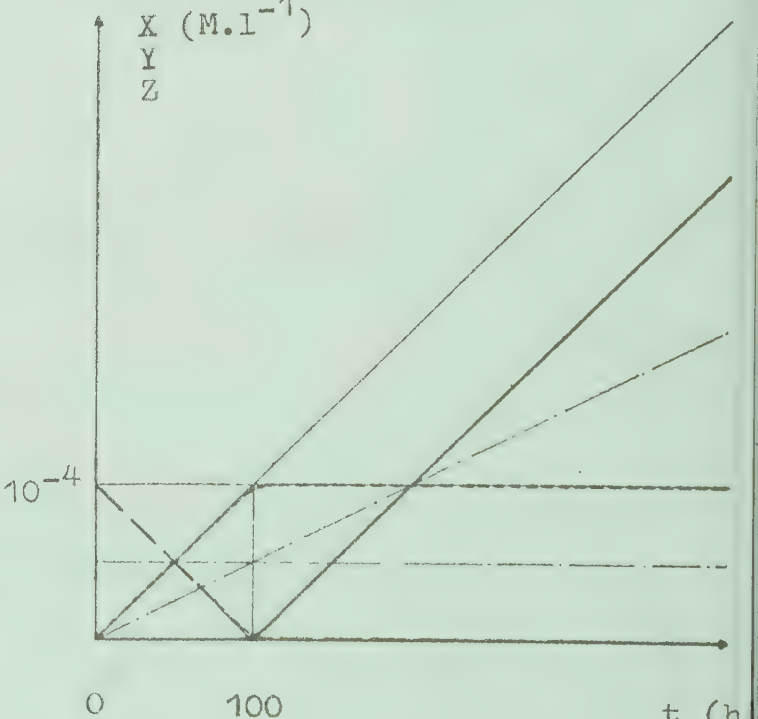


FIGURE XIV-15.: CAS I (A,Yo,C)

A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
C = 10^{4} M^{-1}.l.h^{-1} .

PXM = 92%

$$\frac{A.t}{2} - Z = X - \frac{A.t}{2}$$

- la courbe Y(t) tend, avec une vitesse initiale nulle, vers une concentration limite nulle, de telle manière que :

$$\frac{Yo}{2} - Y = Z - \frac{Yo}{2}$$

Une propriété remarquable relative aux courbes X(t) et Y(t) est qu'elles se croisent toujours au même temps $t_c = Yo/A$; t_c est le temps nécessaire pour que soient formées autant de molécules de X qu'il y avait de molécules de Y au départ.

Pour des valeurs de A et de Yo déterminées, la quantité PXM définie précédemment (§ XIII-3.) croît avec la valeur de la constante de vitesse C, ce qui revient à dire que le milieu réactionnel est d'autant plus près de son état stable que C est plus élevé.

Les durées relatives des trois parties qui ont été décrites pour X(t) dépendent fortement de la valeur de C ; ainsi pour la diade ($A = 10^{-6}$, $Yo = 10^{-4}$), lorsque :

C = 10 (PXM = 5 %), X(t) reste proche de la courbe de formation de X sur toute la durée des 400 heures (voir figure XIV-12.) ; Z(t) croît lentement tout en conservant des valeurs faibles par rapport à X(t).

Du point de vue pratique et en admettant que l'incertitude des mesures expérimentales, telles que celles qui découlent de dosages chimiques ou physicochimiques, peut atteindre au plus 5 %, il est clair qu'il serait impossible pour la triade (A, Yo, C) considérée de discerner expérimentalement la courbe expérimentale d'accumulation du produit primaire X de la courbe de sa formation.

Par conséquent, dans ce cas, la vitesse de formation de X, qui seule a une signification dans la recherche des mécanismes de formation de X, peut être identifiée avec certitude à la valeur initiale d'accumulation extrapolée des courbes expérimentales.

Il en sera de même pour toutes les courbes X(t) qui entrainent une valeur de PXM inférieure à 5 %, d'où l'intérêt que nous portons au calcul de cette dernière quantité.

C = 10^2 (PXM = 32 %), la figure correspondant à cette triade a déjà été utilisé pour décrire l'allure générale des courbes théoriques d'accumulation relatives au CAS I (A, Yo, C).

La valeur de PXM ayant augmenté par rapport au cas précédent du fait de l'infléchissement de X(t), on constate qu'il n'est plus possible de garantir une bonne évaluation expérimentale de la vitesse de formation de X. (problème du tracé de la tangente à l'origine de la courbe expérimentale d'accumulation).

C = 10^3 (PXM = 75 %), la partie initiale de X(t) perd de son importance ; la partie intermédiaire prend l'allure d'un "palier" (voir figure XIV-14.). Il n'est plus du tout possible d'évaluer expérimentalement la vitesse de formation de X.

Lorsque t est inférieur à t_c, la courbe Z(t) prend peu à peu l'allure d'une courbe d'accumulation que l'on serait tenté d'attribuer à un produit primaire de la radiolyse. En effet, on admet trop généralement que l'absence de période d'induction suffit pour caractériser un produit primaire ; pour la triade considérée, la figure XIV-14. suggère qu'il sera déjà difficile de mettre expérimentalement en évidence une telle période d'induction pour Z(t).

Ce phénomène s'accentue encore lorsque C croît.

C = 10^4 (PXM = 92 %), La partie initiale de X(t) disparait complètement ; la partie intermédiaire prend l'allure d'une période d'induction (voir figure XIV-15.), alors qu'il s'agit bien de la courbe d'accumulation relative au produit primaire de la radiolyse.

Dans le même temps, et toujours pour t inférieur à t_c, la courbe Z(t) semble admettre une vitesse d'accumulation égale à la vitesse de formation de X, puisque, compte tenu de notre échelle de temps, la partie de la courbe relative à la période initiale est trop courte pour être encore visible.

Du fait de la relation déjà utilisée (§ XIII-3.) :

$$X + Z = A.t$$

notons qu'il en sera toujours ainsi dans le cadre de ce chapitre, lorsque PXM prendra des valeurs élevées ; il peut en découler des erreurs graves du point de vue de la nature des mécanismes, qui devront alors rendre compte de Z et non de X comme produit primaire de la radiolyse.

Le fait remarquable qui se dégage déjà de la comparaison de cette famille de courbes est qu'il n'est pas possible de déduire du simple examen des courbes expérimentales d'accumulation qu'un produit de radiolyse est primaire ou parasite, en l'absence de renseignements complémentaires sur la nature chimique du produit considéré, ainsi que sur les réactions auxquelles il peut participer ou desquelles il peut résulter dans un milieu réactionnel déterminé.

Cette remarque est générale : la mise en évidence expérimentale d'une période d'induction n'est pas une propriété nécessaire et suffisante pour certifier qu'un produit de radiolyse est, soit primaire, soit le résultat d'une réaction parasite mettant en jeu un produit primaire.

Pour des valeurs de A et de C déterminées, la valeur de PXM croît avec la valeur Yo de l'espèce Y présente initialement.

Nous avons déterminé systématiquement les valeurs de PXM pour chacune des 96 triades (A, Yo, C) que nous avons envisagées au départ (§ XIII-3.). Les valeurs de PXM qui étaient comprises entre 1 % et 99 % figurent numériquement (à $\pm$ 1 %) pour chacune des 4 valeurs de A dans lestableaux XIV-8, -9, -10 et -11, en fonction de Yo et de C.

Lorsque ces valeurs étaient supérieures à 99 % ou inférieures à 1 % elles ont été remplacées par un point.

On constate ainsi que pour les triades étudiées :
- PXM n'est jamais inférieur à 99 % lorsque Yo est supérieur à 10^5.A,
- PXM n'est jamais supérieur à 1 % lorsque Yo est inférieur à A.

En outre, il est remarquable que les triades (A, Yo, C) et (10.A, 10.Yo, C/10) aient le même PXM.

Nous savons que toutes les réactions parasites mettant en oeuvre le formaldéhyde dans les solutions chloroformiques sous irradiation sont équilibrées ; nous ne pourrons donc pas tirer de l'étude qui vient d'être présentée des renseignements, autres que généraux, qui puissent être utilisés directement. Ceux-ci ne pourront être obtenus qu'à la suite de l'étude du système cinétique pour lequel $E \neq O$.

XIV-2. Etude des courbes théoriques d'accumulation avec équilibre :

Pour le système cinétique sous irradiation défini par la tétrade (A, Yo, C, E), l'équilibre parasite est de la forme :

$$X + Y \underset{E}{\overset{C}{\rightleftharpoons}} Z \qquad \text{avec } K = \frac{X.Y}{Z} = \frac{E}{C}$$

Les trois courbes théoriques d'accumulation X(t), Y(t) et Z(t) obtenues pour une tétrade (A, Yo, C, E) donnée, seront obligatoirement comprises entre :

- les courbes correspondantes obtenues pour la triade (A, Yo, C), lorsque la constante d'équilibre K est nulle (§ XIV-1),

- et les droites correspondantes $X = A.t$

$Y = Yo$

et $Z = O$, obtenues lorsque K est infini.

C \ Yo	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	10	99	.	.
10^{5}	10	97	.	.
10^{4}	10	92	.	.
10^{3}	10	75	99	.
10^{2}	4	32	89	99
10^{1}	.	5	36	90

TABLEAU XIV-8. : CAS I (A, Yo, C)

PXM pour : $A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1}$

C \ Yo	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	1	10	.	.
10^{5}	1	10	99	.
10^{4}	1	10	97	.
10^{3}	1	10	92	.
10^{2}	1	10	75	99
10^{1}	.	4	32	89

TABLEAU XIV-9. : CAS I (A, Yo, C)

PXM pour : $A = 10^{-5} M.l^{-1}.h^{-1}$

C \ Yo	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	.	1	10	.
10^{5}	.	1	10	.
10^{4}	.	1	10	99
10^{3}	.	1	10	97
10^{2}	.	1	10	92
10^{1}	.	1	10	75

TABLEAU XIV-10. : CAS I (A, Yo, C)

PXM pour : $A = 10^{-4} M.l^{-1}.h^{-1}$

C \ Yo	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	.	.	1	10
10^{5}	.	.	1	10
10^{4}	.	.	1	10
10^{3}	.	.	1	10
10^{2}	.	.	1	10
10^{1}	.	.	1	10

TABLEAU XIV - 11 : CAS I (A, Yo, C)

PXM pour : $A = 10^{-3} M.l^{-1}.h^{-1}$

La triade (A, Yo, E) n'ayant pas de signification, nous symboliserons ce système de droites par la diade (A, Yo).

Dès maintenant, il est nécessaire de remarquer qu'une tétrade (A, Yo, C, E) peut aussi être définie sans ambiguïté par la triade (A, Yo, C) assortie d'une valeur de K ; c'est ce mode de définition que nous utiliserons le plus souvent dans la suite de cette étude, car il nous permettra de nous référer plus facilement à l'étude présentée au paragraphe précédent.

Dans cette optique, il sera commode de distinguer deux valeurs KM et Km de la constante d'équilibre K :

- KM : valeur de K au-dessus de laquelle il est impossible de distinguer expérimentalement les courbes X(t), Y(t) et Z(t) relatives à la tétrade (A, Yo, C, E) des droites correspondantes de la diade (A, Yo).

Pour X, KM est la valeur de K qui donne à PXM la valeur 5 % :

KM : PXM (A, Yo, C, E) = 5 %

- Km : valeur de K au-dessous de laquelle les courbes X(t), Y(t) et Z(t) relatives à la tétrade (A, Yo, C, E) sont indiscernables de celles de la triade (A, Yo, C).

Pour X, Km est la valeur de K qui donne à PXM la même valeur que celle obtenue pour la triade correspondante :

Km : PXM(A, Yo, C, E) = PXM(A, Yo, C)

K	O	Km	K	KM	infini
PXM	P %	P %	intermédiaires	5 %	O %
système	(A, Yo, C)	(A, Yo, C, E)			(A, Yo)

TABLEAU XIV-12. : Choix du système cinétique représentatif selon la valeur de K.

A titre d'exemple, pour la triade ($A=10^{-6}$, $Yo=10^{-4}$, $C=10^{2}$) que nous avons déjà commenté (figure XIV-13., § XIV-1.) et pour laquelle PXM = 32 %, on trouve que :

$Km = 10^{-6}$ M.l^{-1} (PXM = 32 %) ; $E = 10^{-4}$ h^{-1},

$KM = 10^{-3}$ M.l^{-1} (PXM = 8 %) ; $E = 10^{-1}$ h^{-1}.

Nous avons représenté sur les figures XIV-16, -17, et -18, les courbes X(t), Y(t) et Z(t) pour trois valeurs de K comprises entre Km et KM :

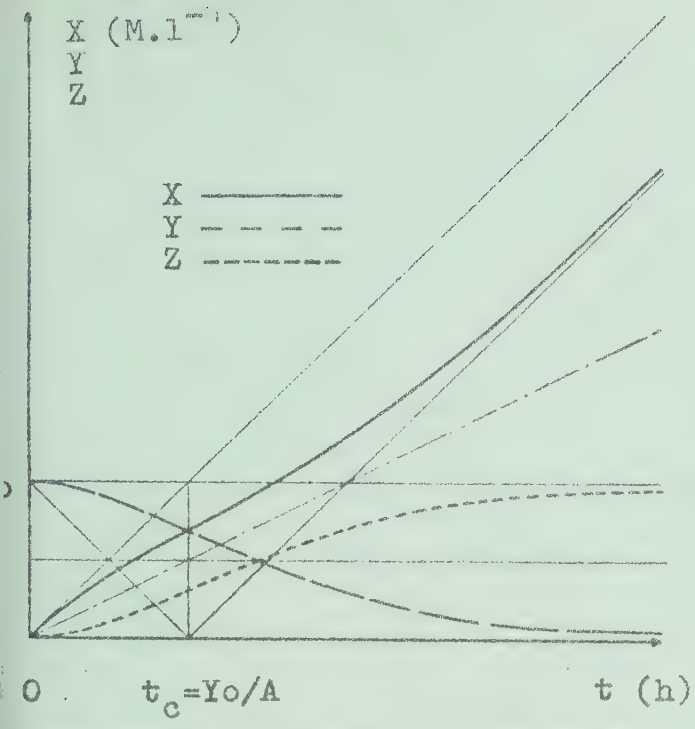
.K = 10^{-5} ($E = 10^{-3}$), PXM = 31 % : du fait de la faible différence entre les PXM, les courbes théoriques d'accumulation sont très proches de celles de la figure XIV-13. ; on distingue nettement sur la courbe X(t) les trois parties : initiale, intermédiaire et asymptotique, déjà commentées (§ XIV-1.).

.K = 10^{-4} ($E = 10^{-2}$), PXM = 25 % : les trois parties que nous avons distingué sur X(t) s'estompent : la courbe d'accumulation de X tends vers une droite dont la pente est très différente de A.

Du point de vue pratique, ce phénomène est extrêmement dangereux, car malgré une perturbation importante (PXM = 25 %), et même si les expériences sont conduites sur plus de 100 h, rien dans l'allure de la courbe expérimentale relative à X ne pourra faire craindre l'intervention de réactions parasites.

En outre, la courbe d'accumulation du produit parasite Z ne présente pratiquement pas de période d'induction et paraît quasi linéaire : ce produit risque d'être pris pour un deuxième produit primaire.

.K = 10^{-3} ($E = 10^{-1}$), PXM = 8 % : les dangers du phénomène décrit ci-dessus sont encore plus manifestes ; par contre l'erreur faite sur la valeur de la vitesse de formation de X déduite de la courbe d'accumulation expérimentale correspondante assimilée à une droite, serait moins importante.



IGURE XIV-16.: CAS I (A,Yo,C,E)

= 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
= 10^{2} M^{-1}.l.h^{-1} , E = 10^{-3} h^{-1}
= 10^{-5} M.l^{-1} ,PXM = 31%

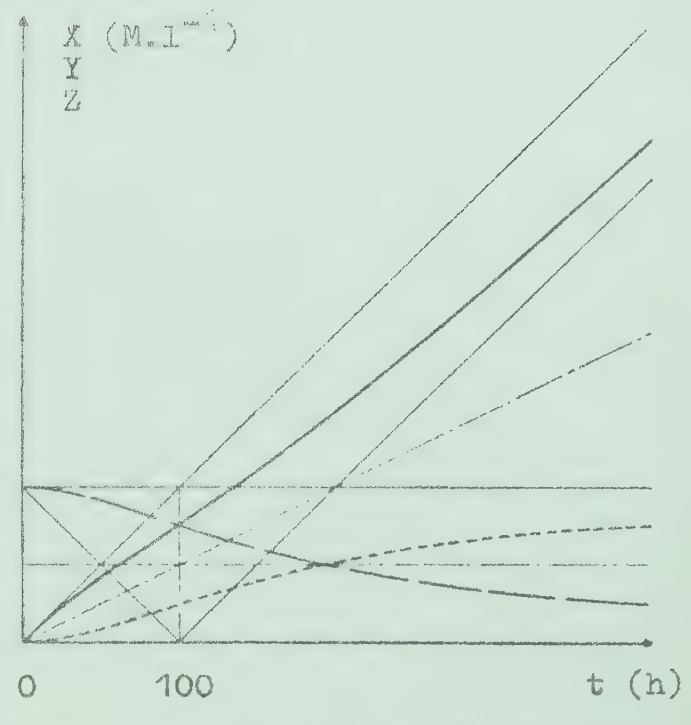
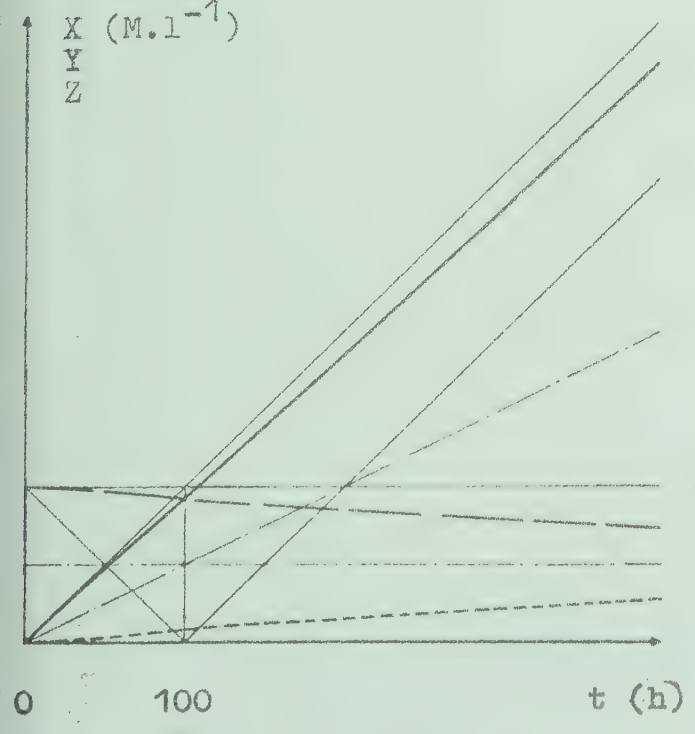


FIGURE XIV-17.: CAS I (A,Yo,C,E)

A = 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
C = 10^{2} M^{-1}.l.h^{-1} , E = 10^{-2} h^{-1}
K = 10^{-4} M.l^{-1} ,PXM = 25%



IGURE XIV-18.: CAS I (A,Yo,C,E)

= 10^{-6} M.l^{-1}.h^{-1} , Yo = 10^{-4} M.l^{-1}
= 10^{2} M^{-1}.l.h^{-1} , E = 10^{-1} h^{-1}
= 10^{-3} M.l^{-1} ,PXM = 8%

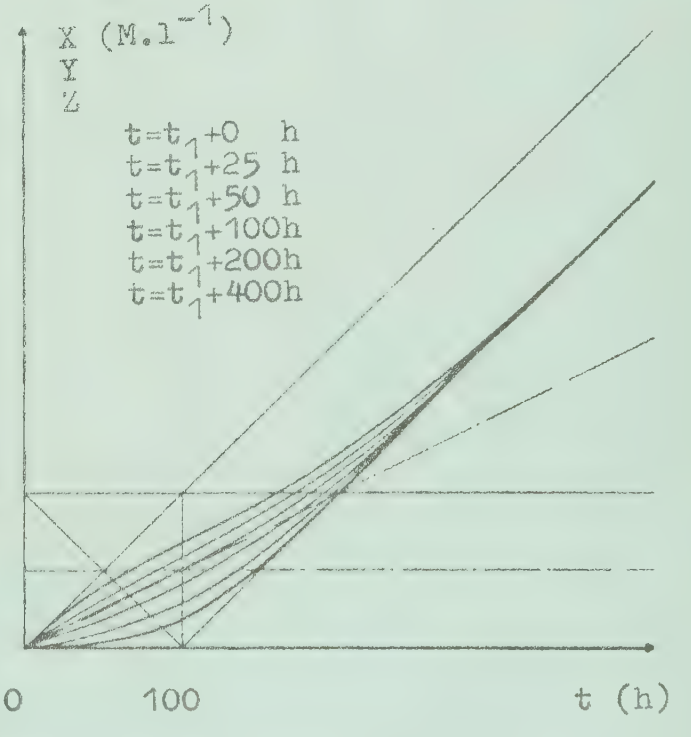


FIGURE XIV-19.: CAS I (A,Yo,C)

Etude de l'effet prolongé en fonction du temps post irradiation ; influence sur X(t).

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	.	99	91	50	9	1	+1
10^5	99	91	50	9	1	.	+2
10^4	91	50	9	1	.	.	+3
10^3	50	9	1	.	.	.	+4
10^2	9	1	.	.	.	.	+5
10^1	1	.	.	.	.	.	
C \ E	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XIV-13. : CAS I (A, Yo, C, E)

PXM pour : $A=10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}$
et : $Yo = 10^{-2}M.l^{-1}$

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	99	90	49	9	1	.	+1
10^5	90	49	9	1	.	.	+2
10^4	49	9	1	.	.	.	+3
10^3	9	1	.	.	.	.	+4
10^2	1	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C \ E	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XIV-14. : CAS I (A, Yo, C, E)

PXM pour : $A=10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}$
et : $Yo = 10^{-3}\ M.l^{-1}$

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	73	38	8	1	.	.	+1
10^5	38	8	1	.	.	.	+2
10^4	8	1	.	.	.	.	+3
10^3	1	.	.	.	.	.	+4
10^2	.	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C \ E	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XIV-15 : CAS I (A, Yo, C, E)

PXM pour : $A=10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}$
et : $Yo = 10^{-4}.M.l^{-1}$

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	10	9	5	1	.	.	+1
10^5	9	5	1	.	.	.	+2
10^4	5	1	.	.	.	.	+3
10^3	1	.	.	.	.	.	+4
10^2	.	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C \ E	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XIV-16 : CAS I (A, Yo, C, E)

PXM pour : $A=10^{-5}M.l^{-1}.h^{-1}$
et : $Yo = 10^{-4}\ M.l^{-1}$

Le nombre des tétrades à considérer (576) étant trop élevé, compte tenu des 4 valeurs de A, 4 de Yo, 6 de C et 6 de E que nous avons envisagé au départ, nous n'avons pas déterminé PXM pour chacune d'entre elles.

Nous nous sommes limités à l'étude systématiques de quelques cas en fixant 4 valeurs pour la diade (A, Yo). Les valeurs de PXM ont été portées dans les tableaux XIV-13, -14, -15 et -16 en fonction de C et de E. Nous avons fait figuré aussi les valeurs de K = E/C, qui sont à lire en diagonale.

On constate sur tous ces tableaux que la valeur de K est déterminante pour la valeur de PXM, puisque celle-ci s'avère pratiquement indépendante des valeurs de C et de E.

Du point de vue pratique, cette remarque est importante car elle montre en particulier combien il serait difficile d'évaluer expérimentalement les valeurs respectives de C et de E, même en connaissant exactement A et Yo.

XIV-3. Etude de l'effet prolongé de l'irradiation :

L'étude de l'effet prolongé a été entreprise afin de déterminer dans quelle mesure ce phénomène peut fausser les dosages opérés sur des séries d'échantillons après prélèvement à des temps d'irradiation déterminés.

En effet, les dosages ne peuvent être effectués dans l'enceinte d'irradiation : il existe donc un certain délai entre le prélèvement et la mesure. De plus, lorsqu'une série d'échantillons est étudiée il peut exister un décalage important entre le moment où le premier est dosé et le dernier.

Le milieu réactionnel étant hors irradiation, la formation de X est donc interrompue : la valeur de A est nulle et le schéma cinétique relatif à l'effet prolongé de l'irradiation est le suivant :

$$\underset{(X_1)}{X} + \underset{(Y_1)}{Y} \underset{E}{\overset{C}{\rightleftharpoons}} \underset{(Z_1)}{Z}$$

Le système d'équations différentielles qui en découle directement est de la forme :

$dX/dt = -C.X.Y. + E.Z$ avec $Xo = X_1$

$dY/dt = -C.X.Y + E.Z$ avec $Yo = Y_1$

$dZ/dt = C.X.Y - E.Z$ avec $Zo = Y_1$

t : temps post irradiation.

les concentrations initiales du nouveau système : X_1, Y_1 et Z_1, étant égales aux concentrations respectives de X, Y et Z qui existaient au moment de l'arrêt de l'irradiation : t_1.

En pratique, nous avons utilisé pour les calculs machine le programme déduit du système unique S_{III} en y annulant la constante A.

A titre d'exemple, nous avons étudié l'influence sur X(t) de l'effet prolongé en fonction de temps post irradiation, pour la triade du CAS I ($A=10^{-6}$, $Yo=10^{-4}$, $C=10^{2}$) déjà décrite (figure XIV-13. et § XIV-1.).

Nous avons tracé sur la figure XIV-19. les courbes d'accumulation du produit X telles qu'elles apparaissent après des temps post irradiation de :

t_1 + O h : PXM = 32 %

t_1 + 25 h : PXM = 42 %

t_1 + 50 h : PXM = 49 %

t_1 + 100 h : PXM = 59 %

t_1 + 200 h : PXM = 71 %

t_1 + 400 h : PXM = 82 %

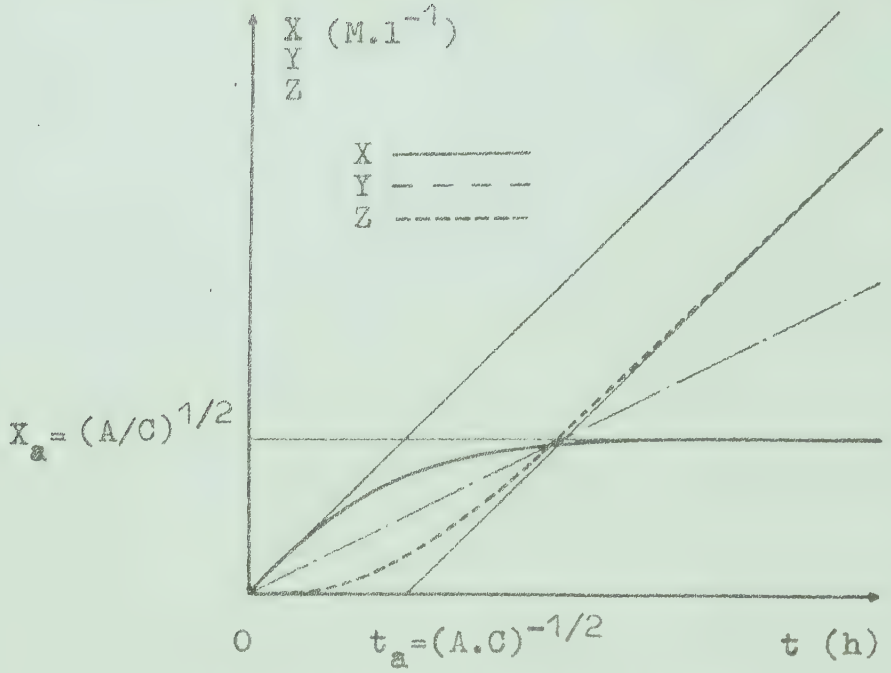


FIGURE XV-21.: CAS II (A,B,C)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$.

PXM = 24%

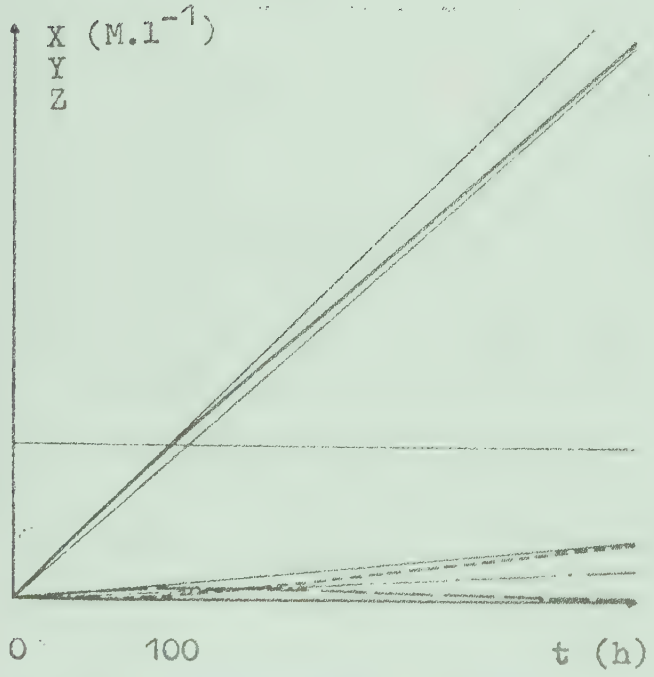


FIGURE XV-20.: CAS II (A,B,C)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-7}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$.

PXM = 3%

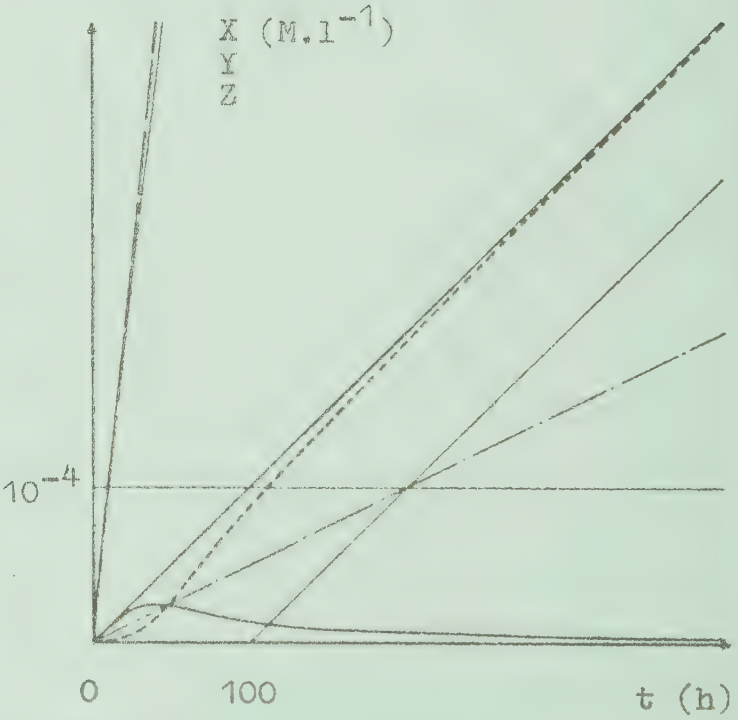


FIGURE XV-22.: CAS II (A,B,C)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-5}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$.

PXM = 87%

On observe que l'effet prolongé tend à accentuer la perturbation théorique ; cependant,

- lorsque la valeur de C est élevée, le milieu réactionnel sous irradiation est très proche de son état stable : les réactions postérieures sont rapides, mais ne peuvent amener que de faibles variations de PXM et de l'allure générale des courbes d'accumulation,

- lorsque la valeur de C est faible, le milieu réactionnel sous irradiation est très éloigné de son état stable : les réactions postérieures peuvent amener d'importantes variations de PXM et de l'allure générale des courbes d'accumulation, mais elles sont lentes.

A la limite, (C nul ou inifini) aucun effet prolongé ne peut être mis en évidence. L'exemple que nous avons choisi se situe entre ces deux cas extrêmes afin que l'influence de l'effet prolongé sur X(t) soit représentable dans l'échelle des temps ayant le jour pour unité.

L'étude systématique de ce phénomène nécessitant des temps de calculs prohibitifs, nous ne l'avons pas poursuivi.

XV. Etude des courbes théoriques d'accumulation obtenues pour le CAS II :

Le CAS II est étudié à partir du système S_{III} en annulant Yo au moment de la résolution numérique ($B \neq O$).

Il est intéressant de remarquer qu'au sein du système ainsi obtenu (§ XIII-2.) le produit primaire X et le produit primaire Y jouent mathématiquement le même rôle, ce qui apparaît évidemment au niveau des solutions X(t) et Y(t).

Comme dans le CAS I, nous avons distingué entre les systèmes où $E = O$ (pas d'équilibre entre X, Y et Z) et les systèmes où $E \neq O$ (équilibre).

XV-1. Etude des courbes théoriques d'accumulation sans équilibre :

Pour le système cinétique sous irradiation défini par la triade (A, B, C), et contrairement au CAS I (A, Yo, C), les courbes théoriques d'accumulation X(t) du produit primaire X en fonction du temps d'irradiation t peuvent présenter trois allures très différentes selon les valeurs relatives de A et de B :

- lorsque B est inférieur à A : (figure XV-20.), d'une manière analogue au CAS I, nous distinguerons trois parties :

- la partie initiale : où X(t) reste proche de la droite de formation de X :

$$X = A.t$$

- la partie intermédiaire : caractérisée par un point d'inflexion avec tangente de pente positive inférieure à A,

- la partie asymptotique : où X(t) tend vers la droite :

$$X = (A - B).t$$

Nous rappelons que dans le CAS I la partie asymptotique de X(t) était :

$$X = A.t - Yo$$

Dans le même temps :

- la courbe d'accumulation Z(t) du produit parasite Z tend, avec une vitesse initiale nulle, vers la droite de formation du produit primaire Y :

$$Z = B.t$$

de telle manière que :

$$\frac{A}{2}.t - Z = X - \frac{A}{2}.t$$

- la courbe d'accumulation Y(t) du second produit primaire Y tend, avec une vitesse initiale égale à B et en passant par un maximum, vers une concentration stationnaire limite quasi nulle, de telle manière que :

$$\frac{B}{2}.t - Y = Z - \frac{B}{2}.t$$

- lorsque B est égal à A : (figure XV-21.), on ne peut distinguer que 2 parties pour X(t) :

- la partie initiale : où X(t) reste proche de la droite de formation de X,

- la partie asymptotique : où X(t) tend vers un palier correspondant à une concentration X_a égale à :

$$X_a = (A/C)^{1/2}$$

Dans le même temps :

- la courbe Z(t) tend, avec une vitesse initiale nulle, vers la droite :

$$Z = A.t - (A/C)^{1/2}$$

qui coupe l'axe des temps, pour t_a égal à :

$$t_a = (A.C)^{-1/2}$$

- la courbe Y(t) est confondue avec X(t), A étant égal à B.

- lorsque B est supérieur à A : (figure XV-22.), du fait du rôle symétrique joué par X et par Y, ce cas peut être relier au cas où B est inférieur à A en intervertissant le nom des variables.

C'est ainsi qu'à partir d'une vitesse initiale égale à A la courbe théorique d'accumulation X(t) du produit primaire X tend vers une concentration quasi nulle, après être passée par un maximum où la concentration et le temps d'apparition sont d'autant plus faibles que la valeur de C est plus élevée.

Il est nécessaire de remarquer que du fait de l'existence de ce maximum, PXM est moins significatif dans ce dernier cas que dans tous les cas qui précèdent. En effet, lorsque PXM atteint des valeurs élevées (figure XV-22), il est expérimentalement possible d'observer le phénomène découlant des réactions parasites dans la période initiale de l'irradiation, car PX(t) garde encore aux environs du sommet des valeurs intermédiaires entre 95 % et 5 %.

Pour des valeurs de A et de B déterminées, la quantité PXM croît avec la valeur de la constante de vitesse C, ce qui revient à dire que le milieu réactionnel sous irradiation est d'autant plus près de son état stable que C est plus élevé.

C'est ainsi que :

- lorsque B est inférieur à A : la courbe X(t) tend à se confondre entièrement avec son asymptote :

$$X = (A - B).t$$

dès que C devient supérieur à 10^4. La courbe X(t) apparait toujours sans période d'induction, mais il sera impossible de déduire avec une bonne approximation la vitesse de formation de X à partir de la courbe expérimentale d'accumulation correspondante.

Dans le même temps, le produit Y tend à disparaître complètement et le produit parasite Z ne présente plus de période d'induction visible.

Ce dernier semble formé selon la loi :

$$Z = B.t$$

- lorsque B est égal à A : la concentration à l'état stationnaire X_a du produit X diminue lorsque C augmente, en suivant la loi :

$$X_a = (A/C)^{1/2} \qquad \text{(X et Y confondus)}$$

et ceci tant et si bien que pour $C = 10^5$ la valeur de PXM est égale à 97 %, ce qui fait que le produit parasite Z ne présente plus de période d'induction visible.

- lorsque B est supérieur à A : même la concentration au maximum de la courbe X(t) devient inobservable quand C est supérieur à 10^3 ; là encore Z(t) ne présente plus de période d'induction observable.

De cette rapide étude de la morphologie des courbes du CAS II (A, B, C) on peut conclure que, comme dans le CAS I :

La présence ou l'absence de période d'induction n'est pas une propriété cinétique suffisante pour affirmer qu'un produit de radiolyse est parasite ou primaire.

Il en découle là encore que le diagnostic doit se faire non seulement au vu des courbes expérimentales d'accumulation du produit considéré, mais aussi en tenant compte a priori de toutes les réactions parasites envisageables dans le milieu où il est formé. En étudiant le système cinétique théorique qui leur correspond, il devient possible de vérifier si des réactions

parasites peuvent ou non perturber suffisamment l'accumulation du produit considéré comme produit primaire ou s'il faut en rendre compte comme produit parasite, compte tenu des méthodes expérimentales et de dosage utilisées.

C'est dans cette optique qu'à été entreprise cette étude pour le formaldéhyde.

Pour des valeurs de A et de C déterminées, la quantité PXM croît avec la valeur de la vitesse de formation B du produit Y.

Ainsi pour :

.B supérieur à 10^3.A, PXM n'est jamais inférieur à 99 %,

.B inférieur à 10^{-2}.A, PXM n'est jamais supérieur à 1 %,

sur toute l'étendue des valeurs de C choisies au départ et quelle que soit la valeur de A.

Cette observation est parfaitement vérifiable sur les tableaux XV-13, -14, -15 et -16 où nous avons porté pour chaque valeur de A les valeurs de PXM (à $\pm$ 1 %) en fonction de C et de B.

Il est intéressant de remarquer l'analogie qui existe entre les tableaux XV-13, -14, -15 et -16 du CAS II (A, B, C) et les tableaux XIV -8, -9, -10 et -11 du CAS I (A, Yo, C) lorsque l'on fait correspondre :

à la triade (A, Yo, C) du CAS I, la triade (A, 10^2.B, C) du CAS II

ou " (A, 10^{-2}Yo, C) " , " (A, B, C) " .

Comme celle du CAS I (A, Yo, C), l'étude du CAS II(A, B, C) a été entreprise pour fournir les limites de l'étude du CAS II avec équilibre, qui seul est représentatif pour notre étude des réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique.

C \ B	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	10	99	.	.
10^{5}	10	97	.	.
10^{4}	10	90	.	.
10^{3}	9	68	99	.
10^{2}	3	24	87	99
10^{1}	.	3	27	88

TABLEAU XV-13. : CAS II (A, B, C)

PXM pour : A = 10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}

C \ B	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	1	10	.	.
10^{5}	1	10	99	.
10^{4}	1	10	97	.
10^{3}	1	10	90	.
10^{2}	1	9	68	99
10^{1}	.	3	24	87

TABLEAU XV-14. : CAS II (A, B, C)

PXM pour : A = 10^{-5}M.l^{-1}.h^{-1}

C \ B	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	.	1	10	.
10^{5}	.	1	10	.
10^{4}	.	1	10	99
10^{3}	.	1	10	97
10^{2}	.	1	10	90
10^{1}	.	1	10	68

TABLEAU XV-15 : CAS II (A, B, C)

PXM pour : A = 10^{-4}M.l^{-1}.h^{-1}

C \ B	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
10^{6}	.	.	1	10
10^{5}	.	.	1	10
10^{4}	.	.	1	10
10^{3}	.	.	1	10
10^{2}	.	.	1	10
10^{1}	.	.	1	10

TABLEAU XV-16 : CAS II (A, B, C)

PXM pour : A = 10^{-3}M.l^{-1}.h^{-1}

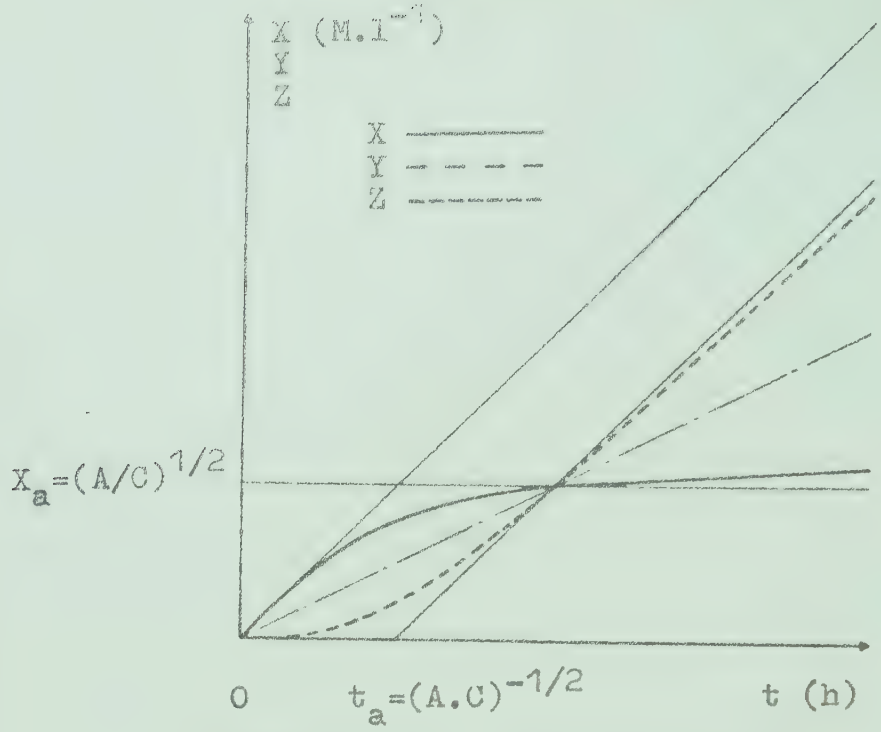


FIGURE XV-23.: CAS II (A,B,C,E)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$, $E = 10^{-3}$ h^{-1}
$K = 10^{-5}$ $M.l^{-1}$, PXM = 23%

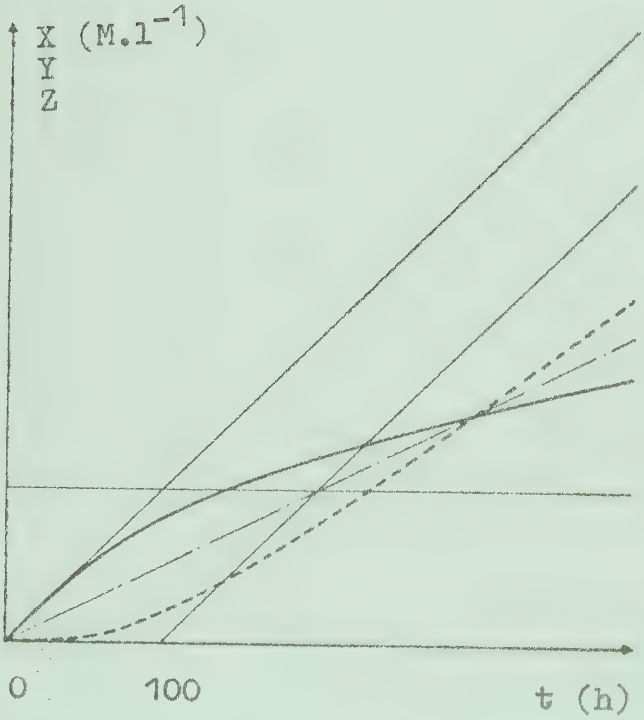


FIGURE XV-24.: CAS II (A,B,C,E)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$, $E = 10^{-2}$ h^{-1}
$K = 10^{-4}$ $M.l^{-1}$, PXM = 20%

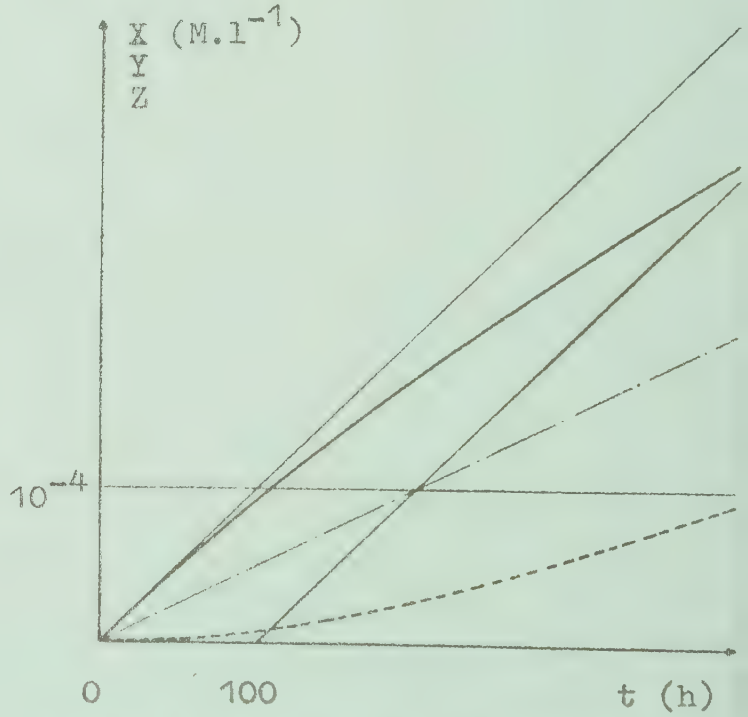


FIGURE XV-25.: CAS II (A,B,C,E)

$A = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$, $B = 10^{-6}$ $M.l^{-1}.h^{-1}$
$C = 10^{2}$ $M^{-1}.l.h^{-1}$, $E = 10^{-1}$ h^{-1}
$K = 10^{-3}$ $M.l^{-1}$, PXM = 7%

XV-2. Etude des courbes théoriques d'accumulation avec équilibre :

Ce système cinétique sous irradiation peut être défini, soit par la tétrade (A, B, C, E), soit par la triade (A, B, C) assortie d'une valeur de la constante d'équilibre K (§ XIV-2.).

Comme dans le CAS I correspondant, les courbes théoriques d'accumulation X(t), Y(t) et Z(t) obtenues pour chaque valeur de la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{X.Y}{Z} = \frac{E}{C}$$

seront obligatoirement comprises entre les droites de formations (l'axe des temps pour Z(t)) et les courbes théoriques d'accumulation sans équilibre, correspondantes.

Là encore, il sera commode de distinguer deux valeurs Km et KM de la constante d'équilibre K (voir tableau XIV-12.).

A titre d'exemple, pour la triade ($A=10^{-6}$, $B=10^{-6}$, $C=10^{2}$) que nous avons déjà commenté (figure XV-21., § XV-1.) et pour laquelle PXM = 24 %, on trouve :

$Km = 10^{-6}\ M.l^{-1}$ (PXM = 24 %) ; $E = 10^{-4}\ h^{-1}$,

$KM = 10^{-3}\ M.l^{-1}$ (PXM = 7 %) ; $E = 10^{-1}\ h^{-1}$.

Nous avons représenté sur les figures XV-23, -24 et -25 les courbes X(t), Y(t) et Z(t) pour trois valeurs de K comprises entre Km et KM.

Là encore, il est intéressant de remarquer que l'analogie déjà mentionnée (§ XV-1.) entre les triades (A, Yo, C) du CAS I et les triades (A, 10^{2}.B, C) du CAS II se poursuit pour les valeurs de Km et de KM, qui sont égales.

Nous avons porté dans les tableaux XV-17, -18, -19 et -20 les valeurs de PXM obtenues pour 4 diades (A, B) en fonction de C et de E. Les valeurs de K = E/C sont à lire en diagonale.

Comme dans le CAS I (A, Yo, C, E) on constate que la valeur de K est déterminante pour la valeur de PXM.

XV-3. Etude de l'effet prolongé de l'irradiation :

Cette étude a été effectuée dans la même optique que pour le CAS I (A, Yo, C) et selon les mêmes méthodes mathématiques.

Lorsque B est inférieur à A : nous avons repris la triade ($A=10^{-6}$, $B=10^{-7}$, $C = 10^{2}$) déjà décrite ; l'effet prolongé n'entraîne que de faibles variations de PXM.

Ainsi, après des temps post-irradiation de :

t_1 + 0 h : PXM = 3 % t_1 + 100 h : PXM = 7 %

t_1 + 25 h : PXM = 4 % t_1 + 200 h : PXM = 9 %

t_1 + 50 h : PXM = 5 % t_1 + 400 h : PXM = 10 % (état stable)

Au bout de 400 h le milieu réactionnel se trouve dans son état stable, et en particulier :

$$X = (A - B).\ t$$

Lorsque B est égal à A : nous avons repris la triade ($A=10^{-6}$, $B=10^{-6}$, $C=10^{2}$) déjà décrite ; l'influence de l'effet prolongé est notable comme le montre la figure XV-26. où nous avons tracé les courbes X(t) telles qu'elles apparaissent après des temps post-irradiation :

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	.	99	91	50	9	1	+1
10^5	99	91	50	9	1	.	+2
10^4	91	50	9	1	.	.	+3
10^3	50	9	1	.	.	.	+4
10^2	9	1	.	.	.	.	+5
10^1	1	.	.	.	.	.	
C	E 10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XV-17. : CAS II (A, B, C, E)

PXM pour : A = 10^{-6}M. l^{-1}.h^{-1}
et : B = 10^{-4}M. l^{-1}.h^{-1}

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	99	90	49	9	1	.	+1
10^5	90	49	9	1	.	.	+2
10^4	49	9	1	.	.	.	+3
10^3	9	1	.	.	.	.	+4
10^2	1	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C	E 10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XV-18. : CAS II (A, B, C, E)

PXM pour : A = 10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}
et : B = 10^{-5}M.l^{-1}.h^{-1}

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	73	38	8	1	.	.	+1
10^5	38	8	1	.	.	.	+2
10^4	8	1	.	.	.	.	+3
10^3	1	.	.	.	.	.	+4
10^2	.	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C	E 10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XV-19. : CAS II (A, B, C, E)

PXM pour : A = 10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}
et : B = 10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}

C \ log K	-5	-4	-3	-2	-1	00	
10^6	10	9	5	1	.	.	+1
10^5	9	5	1	.	.	.	+2
10^4	5	1	.	.	.	.	+3
10^3	1	.	.	.	.	.	+4
10^2	.	.	.	.	.	.	+5
10^1	.	.	.	.	.	.	
C	E 10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	E

TABLEAU XV-20. : CAS II (A, B, C, E)

PXM pour : A = 10^{-5}M.l^{-1}.h^{-1}
et : B = 10^{-6}M.l^{-1}.h^{-1}

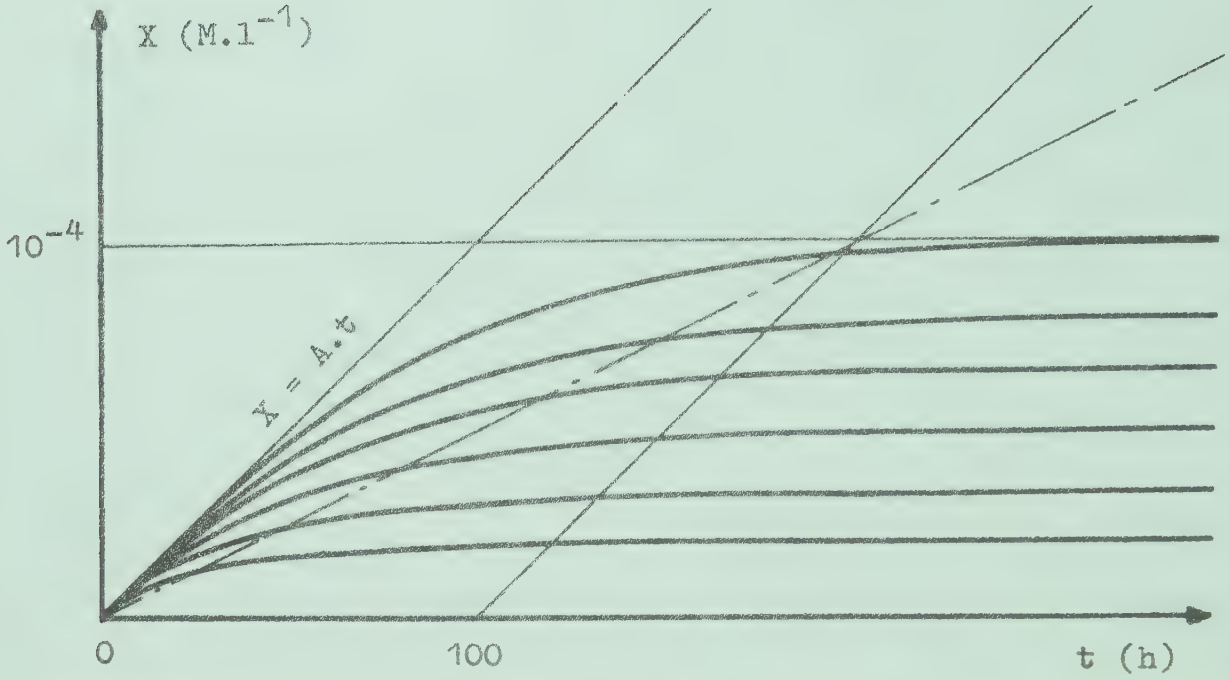


FIGURE XV-26.: CAS II ($A=10^{-6}, B=10^{-6}, C=10^{2}$).
Etude de l'effet prolongé en fonction du temps post irradiation; Influence sur X(t) pour : $t=t_1$+0h , 25h , 50h , 100h , 200h et 400 heures.

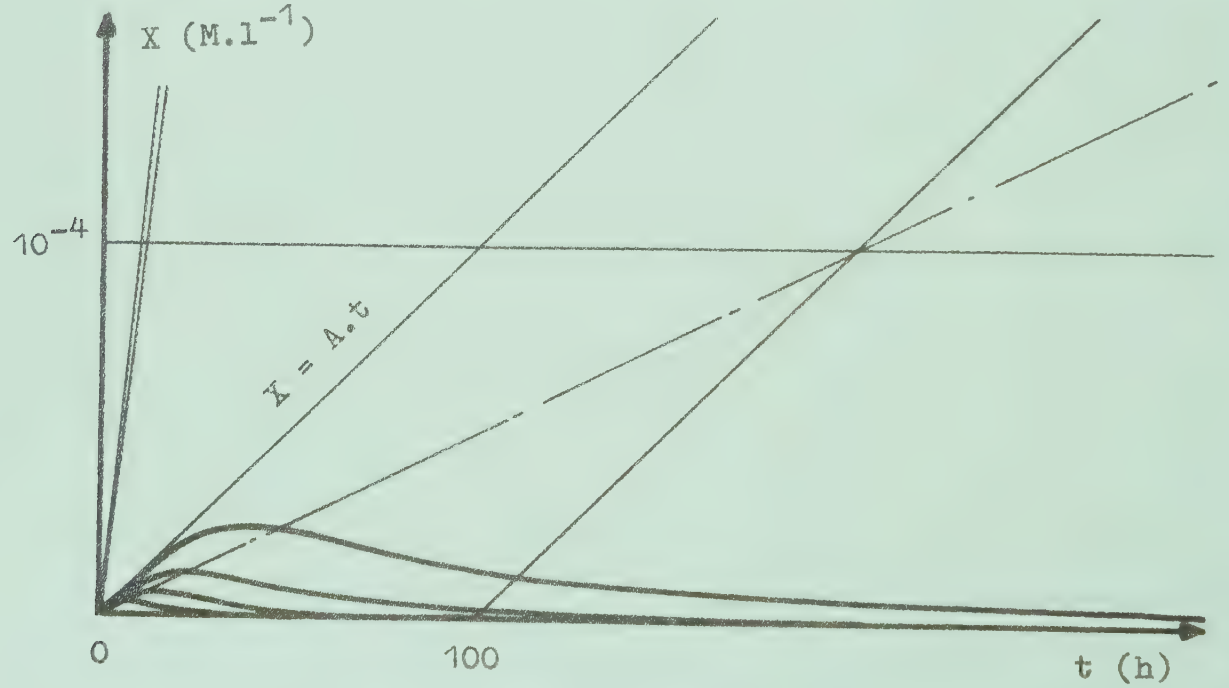


FIGURE XV-27.: CAS II ($A=10^{-6}, B=10^{-5}, C=10^{2}$).
Etude de l'effet prolongé en fonction du temps post irradiation; Influence sur X(t) pour : $t=t_1$+0h , 25h , 50h et 100 heures.

t_1 + 0 h : PXM = 24 % t_1 + 100 h : PXM = 57 %

t_1 + 25 h : PXM = 36 % t_1 + 200 h : PXM = 70 %

t_1 + 50 h : PXM = 45 % t_1 + 400 h : PXM = 81 %

Dans ce cas, il est impératif de procèder aussi vite que possible aux dosages si l'on veut pouvoir tirer des renseignements des courbes d'accumulation. A contrario, la mise en évidence d'un tel phénomène par la répétition des dosages, après des temps post-irradiation croissant, est un moyen de déceler l'intervention de réactions parasites.

Lorsque B est supérieur à A : nous avons repris la triade ($A=10^{-6}$, $B=10^{-5}$, $C=10^{2}$) déjà décrite ; l'influence de l'effet prolongé est encore plus prononcée que dans le cas précédent : cela tient au grand excès du produit Y par rapport à X.

Dans ce cas, les réserves ont déjà été faites quant à l'emploi de PXM pour comparer valablement les différentes courbes théoriques d'accumulation X(t) qui découlent de la variation du temps post-irradiation (§ XV-1.). Néanmoins, la figure XV-27 permet de bien observer le phénomène : la concentration au sommet tend à diminuer lorsque le temps post-irradiation croît mais aussi le temps au bout duquel ce sommet est visible, si bien que la morphologie des courbes est elle-même atteinte.

Il est manifeste que dans ce cas plus aucun produit X ne sera décelable au bout de 100 heures.

XVI. Application de l'étude mathématique aux systèmes cinétiques représentatifs des réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique :

Les réactions parasites du formaldéhyde en solution chloroformique que nous avons définies au § XIII-1. font intervenir d'une manière concomitante les systèmes cinétiques relatifs au CAS I et au CAS II ; elles ne sont strictement représentées dans leur ensemble que par le CAS III.

Afin de mieux différencier l'influence des différentes sources de perturbation nous avons cependant distinguer dans cette application les réaction parasites relevant du CAS I puis du CAS II, avant d'en étudier l'influence globale à l'aide du CAS III.

XVI-1. Application du CAS I (A, Yo, C, E) :

Le CAS I concerne seulement les réactions du formaldéhyde avec les extrêmités hydroxyles des macromolécules initiales.

Si l'on symbolyse par Yo la concentration molaire initiale en fonctions alcool, par $\bar{M}n$ la masse moyenne en nombre du polymère dihydroxylé et par c ($g.cm^{-3}$) le pourcentage en poids de sa concentration :

$$Yo = \frac{20.c}{\bar{M}n}$$

Ainsi, pour le POEG de masse moyenne en nombre $\bar{M}n = 12500$, que F. GUGUMUS avait utilisé et que nous avons repris (§ III-1.), à c = 1 % en solution chloroformique :

$$Yo = \frac{20}{12500} = 1,6\ 10^{-3}\ M.l^{-1}$$

Dans notre application il suffira de conserver l'ordre de grandeur de cette valeur :

$$Yo = 10^{-3}\ M.l^{-1}$$

Compte tenu des résultats expérimentaux de F. GUGUMUS et des nôtres, on peut retenir pour la vitesse de formation A du formaldéhyde des valeurs comprises entre $10^{-6}\ M.l^{-1}.h^{-1}$ et $10^{-4}\ M.l^{-1}.h^{-1}$ dans le domaine des débits de dose absorbée et des concentrations utilisé.

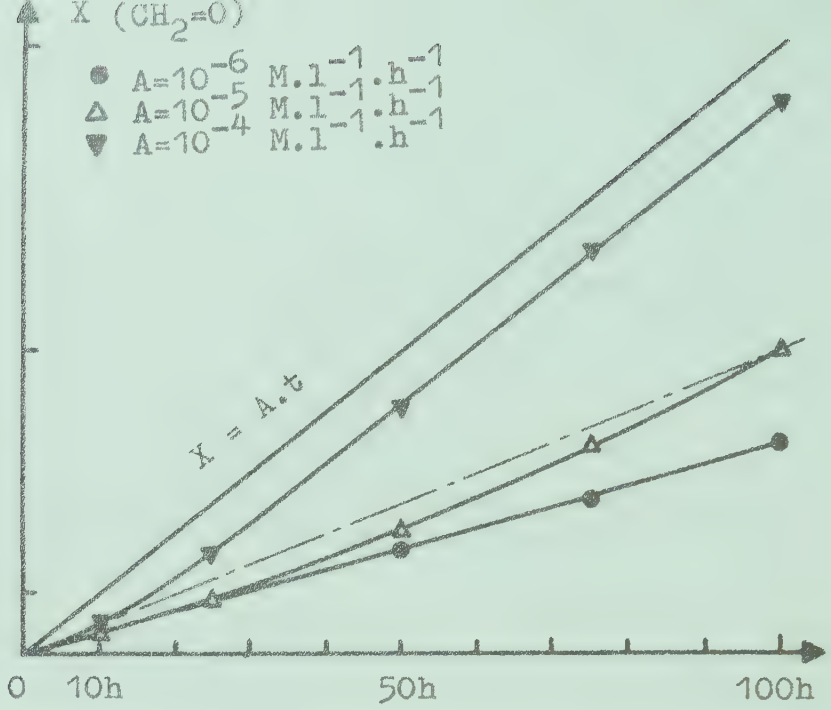


FIGURE XVI-28.: Influence des réactions parasites relevant du CAS I sur la courbe théorique d'accumulation du formaldéhyde libre ; effet de la variation de la vitesse de formation A.

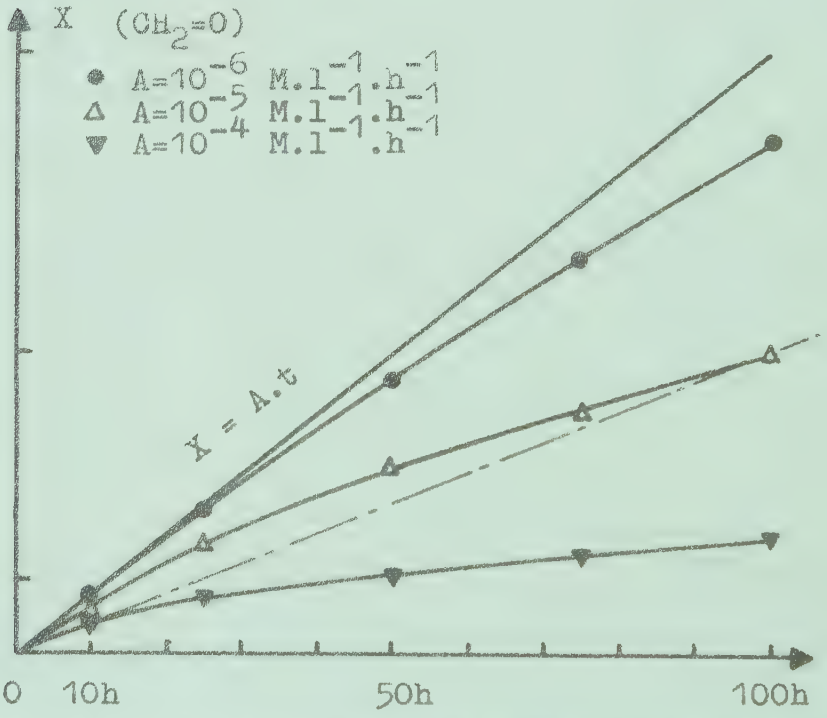


FIGURE XVI-29.: Influence des réactions parasites relevant du CAS II sur la courbe théorique d'accumulation du formaldéhyde libre ; effet de la variation de la vitesse de formation A.

Dans notre application nous retiendrons 3 valeurs pour A :

$$A = 10^{-6}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

$$A = 10^{-5}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

et $$A = 10^{-4}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

Enfin, d'après la bibliographie (§ VII-1-3.), pour les réactions équilibrées du formaldéhyde avec les fonctions alcool :

C est de l'ordre de 10^{4} $M^{-1}.l.h^{-1}$

E est de l'ordre de 5 h^{-1}

K est de l'ordre de 5.10^{-4} $M.l^{-1}$

Les valeurs numériques des trois tétrades (A, Yo, C, E) ainsi définies ont été introduites dans le programme de calcul.

A partir des tableaux de valeurs obtenus, nous avons tracé point par point les trois courbes théoriques d'accumulation X(t) du formaldéhyde libre, en normalisant pour la représentation les unités de concentration molaire ($CH_2 = O$) du formaldéhyde. (figure XVI-28.). Nous avons représenté sur ces courbes les points qui seraient obtenus au cours d'études expérimentales réelles : nous avons déjà dit qu'ils sont le plus souvent distribués sur 100 heures, et cela pour des temps d'irradiation approximatifs de 10 h, 25 h, 50 h, 75 h et 100 heures. Cette figuration nous permettra de mieux percevoir les difficultés d'interprétation des courbes expérimentales d'accumulation d'un produit de radiolyse.

Les courbes d'accumulation Z(t) des hémiformals se déduisent facilement des courbes X(t) à l'aide de la relation déjà mentionnée :

$$\frac{A.t}{2} - Z = X - \frac{A.t}{2}$$

Elles n'ont pas été représentées par souci de clarté.

Les courbes de consommation Y(t) des fonctions alcool terminales n'offraient pas un grand intérêt pour notre étude, celles n'ont pas non plus été représentées.

On constate que pour les trois valeurs de A envisagées, l'allure des courbes X(t) ne présente pas de singularité, si ce n'est pour $A = 10^{-4}$ où la courbure initiale peut au pire faire admettre une période d'induction de l'ordre de 7 h, surtout si la mesure à 10 h n'a pas été effectuée.

Les valeurs de PXM (PXM : valeur maximale de PX(t) sur les 100 heures, § XIII-3.) vont nous permettre d'apprécier l'importance de ce type de réaction parasite sur l'accumulation du formaldéhyde libre et du formaldéhyde lié. Pour nous rapprocher autant que possible de la manière selon laquelle sont extrapolées les vitesses initiales d'accumulation expérimentales Vo, nous avons aussi déterminé les vitesses VXo et VZo à partir des deux relations:

$$VXo = \frac{X(10)}{10}$$

$$VZo = \frac{Z(10)}{10} \qquad VZo = A - VXo$$

qui définissent les pentes respectives des 2 segments de droites joignant l'origine au point représentatif de X et de Z pour t = 10 heures. (La valeur pour cent du rapport VZo/A est égale à PX(10), selon la définition de PX(t) donnée précédemment (§ XIII-3.)).

Ainsi, pour :

$(A=10^{-6}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 65 % VZo/A = 66 %

VXo/A = 34 %

$(A=10^{-5}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 50 % VZo/A = 65 %

VXo/A = 35 %

$(A=10^{-4}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 9 % VZo/A = 50 %

VXo/A = 50 %

PXM varie entre 9 % et 65 %

VZo/A varie entre 50 % et 66 %

Cette étude numérique montre donc qu'à elles seules les réactions parasites d'addition du formaldéhyde produit par la dégradation oxydante, avec les fonctions alcool portées par les extrêmités des macromolécules présentes initialement, peuvent effectivement rendre compte de la consommation d'une partie non négligeable du formaldéhyde en solution chlororformique.

XVI-2. Application du CAS II (A, B, C, E) :

N'ayant pu tirer de la littérature aucun renseignement quantitatif sur les constantes de vitesse des réactions équilibrées du formaldéhyde avec les hydroperoxydes, nous ne procèderons à cette application du CAS II qu'aux réactions du formaldéhyde avec les fonctions alcool portées par les fragments dégradés. Il est évident que l'effet parallèle des réactions avec les hydroperoxydes ne pourra qu'amplifier les conclusions auxquelles nous aboutirons.

La décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle, selon le mécanisme à état de transition hexagonal, libèrant autant de molécules de formaldéhyde que radicaux alcoxyle, nous effectuerons les calculs en attribuant à la valeur de la vitesse de formation B des fonctions alcool les valeurs de A utilisées ci-dessus.

$$B = A = 10^{-6}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

$$B = A = 10^{-5}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

et $$B = A = 10^{-4}\ M.l^{-1}.h^{-1}$$

Comme précédemment pour le CAS I (§ XVI-1.), les valeurs des 3 tétrades (A, B, C, E) ainsi définies, avec les mêmes valeurs de C et de E, ont été introduites dans le programme de calcul.

A partir des tableaux de valeur obtenus, nous avons tracé point par point les trois courbes théoriques d'accumulation X(t) du formaldéhyde libre, en normalisant les unités de concentration molaire ($CH_2=O$) du formaldéhyde (figure XVI-29.).

On constate là encore que pour les trois valeurs de A (et de B) envisagées l'allure des courbes X(t) ne présente pas de singularité. Leur courbure dans la période initiale exclut tout danger d'admettre une période d'induction. Par contre pour $A=B=10^{-4}$ elle rendra particulièrement difficile l'estimation d'une vitesse initiale d'accumulation.

Les valeurs de PXM, de VXo/A et de VZo/A obtenues, sont les suivantes :

$(A=10^{-6}, B=10^{-6}, C=10^{4}, E=5)$	:	PXM = 15 %	VZo/A = 2 %
			VXo/A = 98 %
$(A=10^{-5}, B=10^{-5}, C=10^{4}, E=5)$	:	PXM = 50 %	VZo/A = 14 %
			VXo/A = 86 %
$(A=10^{-4}, B=10^{-4}, C=10^{4}, E=5)$	:	PXM = 80 %	VZo/A = 50 %
			VXo/A = 50 %

PXM varie entre 15 % et 80 %

VZo/A varie entre 2 % et 50 %

Là encore, cette étude numérique montre qu'à elles seules les réactions parasites d'addition du formaldéhyde produit par la dégradation oxydante, avec les fonctions alcool portées par les fragments dégradés formés parallèlement, peut aussi rendre compte de la consommation d'une partie non négligeable du formaldéhyde en solution chloroformique.

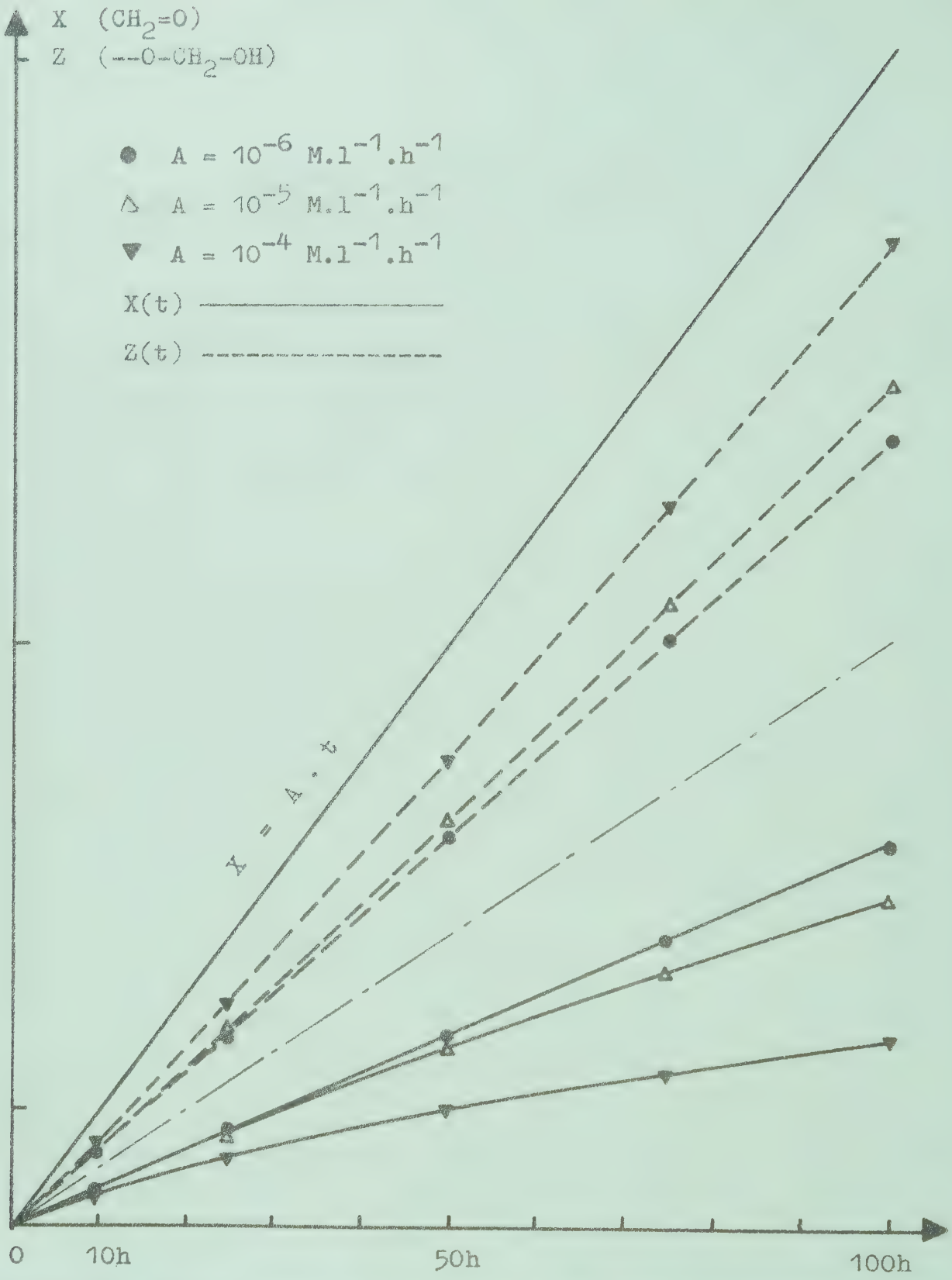


FIGURE XVI-30.: Influence globale des réactions parasites dues aux fonctions alcool, initialement présentes et formées au cours de la dégradation oxydante du POEG $\bar{M}n$=12.500 à c=1% en solution chloroformique , sur la courbe théorique d'accumulation du formaldéhyde libre ; effet de la variation de A.

La comparaison des courbes théoriques d'accumulation du formaldéhyde qui découlent de l'intervention de réactions parasites relevant du CAS I (figure XVI-28.) et du CAS II (figure XVI-29.) met en relief que l'importance relative de ces deux types de réactions parasites varie avec la valeur de la vitesse de formation du formaldéhyde, ou plus précisément avec la valeur du débit de dose absorbée I auquel elle est reliée par la loi :

$$A = \alpha I + \beta I^{1/2} \qquad (\S\ I\text{-}1.)$$

Ainsi, aux faibles débits de dose absorbée les réactions parasites relevant du CAS I sont prépondérantes, tandis qu'aux forts débits les réactions parasites relevant du CAS II le deviennent.

XVI-3. Application du CAS III (A, B, Yo, C, E) ; étude globale :

Le CAS III permet une meilleure simulation des phénomènes résultant des réactions parasites du formaldéhyde avec les fonctions alcool prises dans leur ensemble, dans les solutions chloroformiques sous irradiation.

Le programme de calcul qui a été éllaboré (§ XIII-3.) permet d'introduire en donnée les trois quintades (A, B, Yo, C, E) que nous avons choisi pour définir le milieu réactionnel sous irradiation.

Nous avons porté sur la même figure XVI-30. les courbes X(t) et Z(t), relatives respectivement, au formaldéhyde ($CH_2 = O$) et aux hémiformals(--O-CH_2-OH) en normalisant les unités de concentration molaire pour les rendre comparables lorsque A varie.

Le premier résultat est que la combinaison des CAS I et CAS II, qui conduisaient respectivement à des courbes théoriques d'accumulation présentant des courbures inverses, se traduit par des courbes X(t) d'allure quasi linéaire. Il en est évidemment de même pour Z(t).

Ce résultat illustre parfaitement l'une des conclusions de l'étude mathématique générale qui est que l'existence d'une période d'induction, quelle que soit sa forme, n'est pas une propriété cinétique nécessaire

et suffisante pour affirmer qu'un produit de radiolyse est primaire ou résulte d'une réaction parasite portant sur un produit primaire.

Le deuxième résultat est que les valeurs de PXM obtenues sont regroupées, ainsi que les valeurs de VXo et de VZo :

$(A=10^{-6}, B=10^{-6}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 67 % VZo/A = 66 %

VXo/A = 34 %

$(A=10^{-5}, B=10^{-5}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 72 % VZo/A = 67 %

VXo/A = 33 %

$(A=10^{-4}, B=10^{-4}, Yo=10^{-3}, C=10^{4}, E=5)$: PXM = 84 % VZo/A = 72 %

VXo/A = 28 %

PXM varie entre 67 % et 84 %

VZo/A varie entre 66 % et 72 %

Nous avons eu l'occasion de préciser dans les chapitres précédents que F. GUGUMUS avait mesuré les quantité de formaldéhyde restant après une seule lyophylisation des solutions chloroformiques de POE autoxydé et que, par ce moyen, il était difficile de garantir une bonne élimination du formaldéhyde libre, donc une bonne détermination des quantités de formaldéhyde lié. Toutefois, C. DECKER vient de montrer que dans les conditions opératoires de F. GUGUMUS la plus grande partie du formaldéhyde libre reste avec le polymère ; ceci nous autorise à considérer les valeurs fournies par F. GUGUMUS comme étant une bonne approximation des quantités de formaldéhyde total.

La mesure des quantités correspondantes de formaldéhyde libre a déjà été présentée et justifiée (chapitre deuxième et quatrième).

Il ressort de la comparaison des résultats expérimentaux que l'ordre de grandeur du formaldéhyde lié est chiffrable expérimentalement à environ 80 % du formaldéhyde total (formaldéhyde libre : 20 %).

On aboutit ainsi à la conclusion qu'à elles seules les réactions parasites du formaldéhyde avec les fonctions alcool prises dans leur ensemble (initiales et formées) peuvent suffir pour rendre compte des quantités de formaldéhyde lié déterminées expérimentalement.

La contribution des hydroperoxydes à la consommation du formaldéhyde ne peut qu'accentuer les proportions en formaldéhyde lié ; toutefois cette contribution doit être assez limitée. C. CROUZET poursuit actuellement le traitement mathématique afin de voir si des conclusions plus élaborées peuvent être tirées.

Quoiqu'il en soit, nos résultats suffisent déjà pour affirmer que le mécanisme de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle avec état de transition quadrangulaire, proposé par F. GUGUMUS, n'est pas nécessaire pour rendre compte des résultats dans le chloroforme; nous l'éliminerons donc.

XVII. Définition du système cinétique relatif aux réactions parasites du formaldéhyde en solution aqueuse :

En solution aqueuse le formaldéhyde produit sous irradiation peut, en plus des réactions parasites déjà décrites pour les solutions chloroformiques, réagir avec le solvant pour former le méthylèneglycol.

Au système cinétique défini pour le CAS III il est donc nécessaire d'adjoindre cette réaction équilibrée (§ VI.) :

$$\overset{A}{\rightsquigarrow} X$$

$$X \underset{G}{\overset{D}{\rightleftharpoons}} W$$

$$X + Y \underset{E}{\overset{C}{\rightleftharpoons}} Z$$

$$\overset{B}{\rightsquigarrow} Y \quad (Y_o)$$

où W représente le méthylèneglycol

$D = {}^{1}k_{h}$, qui est de l'ordre de $5.10^{4}\ h^{-1}$ (tableau VI-4.)

$G = k_{d}$, qui est de l'ordre de $15\ h^{-1}$ (tableau VI-4.)

L'étude du système d'équationsdifférentielles qui découle de ce schéma cinétique se heurte au niveau du traitement numérique à la nécessité d'utiliser un pas de calcul extrêmement fin (10^{-4} et même 10^{-5} heures), ce qui se traduit, pour une étude sur 100 h, par un temps de calcul excessif compte tenu des possibilités locales.

Aussi C. CROUZET poursuit-il cette étude à l'aide de schémas cinétiques plus simples. Elle devrait permettre de voir si le contrôle cinétique dû à la faible valeur de k_{d} peut rendre compte des différences constatées entre les pourcentages de formaldéhyde lié en solution chloroformique (80 %) et en solution aqueuse (20 % d'après C. DECKER).

::::::::::::::::::::::::

BILAN DES CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE

----oooOO( )OOooo---

Nous avons souligné le rôle essentiel du formaldéhyde dans la recherche des mécanismes de la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle produits au cours de la dégradation oxydante du POE par amorçage radiochimique, tant en solution aqueuse que chloroformique (CHAPITRE PREMIER).

Nous avons recherché ensuite et mis en évidence l'accumulation sans période d'induction de formaldéhyde libre au sein des solutions chloroformiques (CHAPITRE DEUXIEME), comme cela avait déjà été fait en solution aqueuse, en anticipant sur les résultats de la recherche des conditions optimales de sa détection et de son dosage par chromatographie en phase gazeuse (CHAPITRE QUATRIEME).

La nécessité de rendre compte de l'accumulation du formaldéhyde libre (20 %) en présence de formaldéhyde lié (80 %) au sein des solutions chloroformiques, nous a incité à rechercher dans la littérature les réactions qui peuvent intervenir entre le formaldéhyde et les espèces chimiques en solution, ainsi que leurs caractéristiques cinétiques (CHAPITRE TROISIEME). Nous avons pu en déduire immédiatement que, contrairement à ce qui était proposé auparavant, le mécanisme avec état de transition hexagonal doit être certainement prépondérant dans les processus d'autoxydation du POE en solution chloroformique, comme en solution aqueuse.

Après une étude générale du problème des réactions parasites durant une radiolyse, nous avons pu montrer par le calcul, à l'aide des données cinétiques issues de l'étude bibliographique, que le mécanisme hexagonal peut à lui seul rendre compte des proportions relatives en formaldéhyde libre et en formaldéhyde lié en solution chloroformique (CHAPITRE CINQUIEME), nous conduisant ainsi à éliminer le mécanisme quadrangulaire proposé auparavant.

L'unification des mécanismes de l'autoxydation du POE en solution aqueuse et en solution chloroformique étant réalisée, nous allons maintenant chercher à vérifier qu'il est possible de les généraliser aux autres polyoxyalkylènes ; nous avons choisi le polyoxypropylène, qui fait l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

----oooOO( )OOooo----

DEUXIEME PARTIE

DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE, ETUDIEE PAR AMORCAGE RADIOCHIMIQUE EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE DILUEE.

=x=x=x=x=x=x=x=

CHAPITRE SIXIEME

DESCRIPTION DES POLYOXYPROPYLENES

=x=x=x=x=x=x=x=

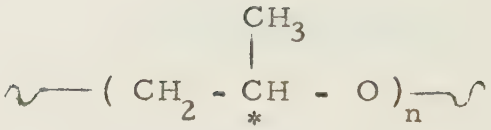
XVIII. Description du motif élémentaire des polyoxypropylènes ainsi que des isoméries qui en résultent

Au contraire des POE, le motif élémentaire des polyoxypropylènes (POP) n'est pas symétrique ; il est constitué d'un atome d'oxygène et de trois atomes de carbone :

- un carbone primaire, appartenant au groupe méthyle latéral,

- un carbone secondaire, appartenant à la chaîne oxycarbonée,

- un carbone tertiaire asymétrique, appartenant lui aussi à la chaîne oxycarbonée ; il est porteur du groupe méthyle :



Par la suite, nous schématiserons le plus souvent le motif élémentaire par :

queue tête

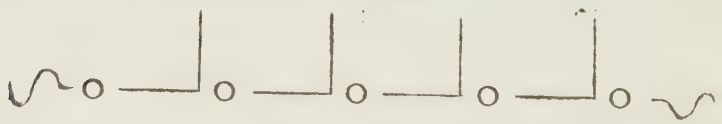
L'utilisation du POP nous permettra donc d'étudier l'influence du groupe méthyle latéral sur les processus d'autoxydation proposés pour le POE.

En outre, il serait nécessaire de tenir compte de l'existence des trois types d'isomérie qui découlent de la dissymétrie du motif élémentaire : l'isomérie de position (mode d'enchaînement) qui sera en fait la seule à être considérée dans notre étude, l'isomérie de configuration (stéréorégularité) et l'isomérie optique (dûe au carbone asymétrique).

XVIII-1. Isomérie de position ; mode d'enchaînement :

Le motif élémentaire n'étant pas symétrique, des séquences d'enchaînement autres que tête à queue peuvent exister dans la chaîne oxycarbonée du polymère. On peut attendre notamment des diades tête à tête, queue à queue, ou même, dans le cas du retournement d'un seul motif élémentaire, des suites : tête à tête et queue et queue.

- POP tête à queue, "normal" :



- POP comportant une diade tête à tête :

- POP comportant une diade queue à queue :

- POP comportant un motif élémentaire retourné :

De telles anomalies d'enchaînement ont été mis en évidence (46) par identification, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, des produits réduits de l'ozonolyse de la fraction non cristalline de POP obtenus par catalyse stéréospécifique de coordination du 1-oxyde de propylène (47) (48). Par contre, les POP obtenus à partir du même monomère par catalyse anionique ne présentent pratiquement pas ce type d'anomalie.

XVIII-2. Isomérie de configuration, stéréorégularité :

Le motif élémentaire comportant un groupement méthyle latéral, le POP peut présenter des degrés variables de stéréorégularité (49). Le degré de stéréorégularité est maximum pour les POP isotactiques - POP_{it}- et minimum pour les POP atactiques -POP_{at}-. Des POP syndiotactiques -POP_{st}- sont a priori envisageables (voir § XVIII-3.).

La détermination du degré de tacticité des POP n'est pas aisée, les différences entre les propriétés physiques des deux types extrêmes (POP_{it} et POP_{at}) étant très faibles ou quasi inexistantes (50).

Les critères pratiques qui sont le plus souvent utilisés sont :

- la température de fusion t_f du polymère, telle que :

$$t_f, POP_{it} > t_f, POP_{at} \qquad (51)(52)(53) \text{ et } (54)$$

- la cristallinité, qui diminue avec la tacticité des POP (51)(52)(53),

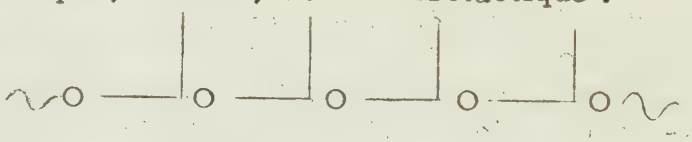
- la température de précipitation d'une solution dans l'acétone (55), ou dans l'isooctane et l'hexane (51)(56), le POP le plus isotactique précipitant le premier.

XVIII-3. Isomérie optique :

Le carbone tertiaire du motif élémentaire étant asymétrique, les POP peuvent être plus ou moins optiquement actifs selon le degré d'organisation des motifs élémentaires des chaînes oxycarbonées (57).

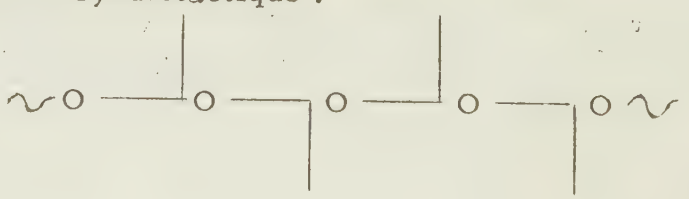
En admettant a priori un enchaînement tête à queue régulier, le pouvoir optique rotatoire est le plus marqué pour le POP isotactiques énantiomorphes d ou l -I-. Par contre, un pouvoir optique rotatoire nul sera observé, soit pour les méso-POP syndiotactiques -II-, soit encore pour les racémiques parfaits de POP isotactiques d et l, soit enfin pour des POP parfaitement atactiques -III- :

-I-énantiomorphe, d ou l, de POP isotactique :



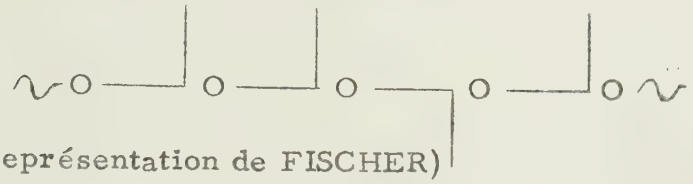
POP_{it}

-II-méso-POP syndiotactique :



POP_{st}

-III-POP atactique inactif :



POP_{at}

(en représentation de FISCHER)

A l'exception des POP syndiotactiques, ces différents types de polymère ont été synthétisés. Les POP atactiques sont évidemment les plus faciles à obtenir ; les POP optiquement actifs sont obtenus, soit par polymérisation stéréospécifique du d- ou l-oxyde de popylène (47)(48), soit par polymérisation stéréosélective de l'oxyde de propylène racémique en présence d'un cocatalyseur optiquement actif (58)(59).

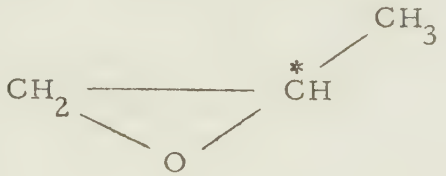
Dans tous les cas le polymère stéréorégulier optiquement actif est extrait du polymérisat par précipitation (§ XVIII-2.), ce dernier contenant toujours des quantités importantes de polymère atactique amorphe.

XIX. Différents modes de polymérisation conduisant aux polyoxypropylènes :

Les propriétés physiques et chimiques des POP dépendent étroitement de la manière dont ils ont été préparés ; aussi est-il nécessaire de définir, ne serait-ce que succintement, les différents modes de polymérisation conduisant aux POP, ainsi que les caractéristiques essentielles de ces polymères. (Sur ce sujet on peut consulter le livre "Polymerization of Aldehydes and Oxides" de J. FURUKAWA & T. SAEGUSA (57)).

Nous insisterons particulièrement sur les POP anionique qui constituerons notre matière d'oeuvre.

Les POP sont obtenus par polymérisation catalysée de l'oxyde de propylène.



selon trois types de mécanismes de polyaddition :

- polymérisation anionique,

- polymérisation cationique,

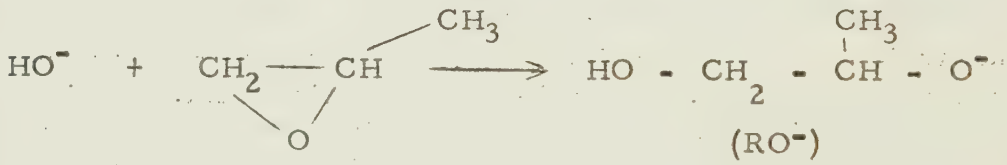
- polymérisation (anionique) par coordination.

les processus radicalaires ne sont envisagés que lors de la copolymérisation de l'oxyde de propylène avec les oléfines.

XIX-1. Polymérisation anionique :

Le système catalyseur est constitué par une solution aqueuse basique (KOH, notamment).

L'attaque du carbone le moins substitué (60) du cycle époxydique par les ions HO^- puis alcoolate RO^- se fait selon un mécanisme qui conserve la configuration originale du centre asymétrique (61)(62) :



Les polymères ainsi obtenus par polyaddition sont des polyoxypropylènes glycols (α,ω -dihydroxypolyoxypropylène : POPG) de bas poids moléculaire (500 à 3000), d'aspect huileux. Outre les groupes hydroxyle terminaux ils contiennent, en quantités variables, des insaturations allylique et propènylique ainsi que des groupes acétoxyle, en extrêmité de chaîne.

XIX-1-1. Hydroxyle terminaux des POPG :

Du fait de l'utilisation industrielle de ces POPG, comme produit de départ de la fabrication des mousses de polyuréthane notamment,

l'étude et le dosage des extrémités hydroxyle des POPG a été entreprise par de nombreux auteurs, ce dans deux buts distincts :

- détermination de la masse moyenne en nombre : $\bar{M}n$, par dosage direct total des groupes hydroxyle, à l'aide de la relation :

$$\bar{M}n = \frac{2}{E_{OH}}$$

(E_{OH} : nombre d'équivalents OH par gramme de POPG)

par des méthodes chimiques (63)(64)(65)(66), ébuliométriques (67) ou par spectrophotométrie infrarouge (68)(69).

- différenciation des groupes hydroxyle primaire et secondaire : et leur dosage respectif.

La polymérisation anionique de l'oxyde de propylène ne devrait conduire qu'à des groupes hydroxyle secondaire (70). Or les méthodes de dosage basées sur la différence entre les cinétiques de réactions des alcools secondaires et des alcools primaires (71)(72)(73) conduisent pour ces polymères à des pourcentages en hydroxyle primaire de l'ordre de 5 % , variables avec la masse des POPG (74)(75)(76)(77)(78). Par contre, les méthodes basées sur l'utilisation de la RMN (79)(80)(81) n'indiquent que des groupes hydroxyle secondaire.

En définitive, il semble (80)(81) que les groupes hydroxyle secondaire n'existent que dans les polymères d'origine industrielle, non purifiés.

D'autre part, la RMN permet de différencier deux types d'hydroxyle secondaire selon que les motifs élémentaires consitutant les diades terminales sont en position syndio ou iso (§ XVIII-2.). Ainsi, les POPG atactiques présentent des quantités statistiquement égales des deux diades syndio possibles, tandis que des POPG isotactiques ne présentent qu'un seul type de diade : l'iso.

XIX-1-2. Insaturationsterminales :

Outre les groupes hydroxyle terminaux, deux types d'insaturation ont été trouvé dans ces POPG anioniques (70).

Elles ont été étudié par spectrophotométrie infrarouge et caractérisées comme étant des insaturations allylique et propènylique en extrémité de chaîne :

éther allylique (6,06 μ)

éther cis-propènylique (5,98 μ)

Leur formation a d'abord été interprétéepar des réactions de terminaison de la polymérisation (82)(83), puis par des réactions au stade de l'amorçage (84) formant des éthers allyliques qui s'isomériseraient ensuite en milieu basique pour conduire aux éthers cis-propènyliques (85)(86). Plus récemment, un mécanisme de transfert entre le polymère vivant et une molécule monomère a été proposé (87)(88)(89) ; il conduirait à la formation d'éthers allyliques qui s'isomériseraient ensuite.

XIX-1-3. Extrémités acétoxyle :

En même temps que des insaturations, l'étude par spectrophotométrie infrarouge de certains POPG industriels montrent l'existence d'un faible pic d'absorption carbonyle (84)(90).

Il serait dû à des groupes acétoxyle en extrémité de chaîne :

(5,75 μ)

Ces groupes acétoxyle résulteraient de la présence d'une impureté dans le monomère de départ, le chlorure de vinylidène, et non de l'intervention de réactions d'autoxydation du POPG.

XIX-2. Polymérisation cationique et de coordination :

Ayant utilisé un échantillon de polymère anionique, comme nous le montrerons ultérieurement (§ XX), nous ne rappelerons que pour mémoire les caractéristiques des POP obtenus par ces deux types de polymérisation, en insistant toutefois sur le fait qu'ils sont notablement différents des POPG anioniques (57).

- les POP cationiques ont des degrés de polymérisation peu élevés, quoique supérieurs aux POPG anioniques. L'ouverture du cycle époxydique se faisant, soit après attaque du carbone secondaire, soit après attaque du carbone tertiaire du cycle époxydique, l'enchaînement ne présente aucune régularité.

- les POP (anioniques) de coordination peuvent atteindre des degrés de polymérisation élevés. L'ouverture du cycle époxydique se fait ici par l'intermédiaire d'une liaison de coordination entre l'oxygène du cycle et le système catalytique, ce qui détermine un caractère de nette stéréospécificité.

=x=x=x=x=x=x=x=x=

CHAPITRE SEPTIEME

=o=o=o=o=

CONDITIONS EXPERIMENTALES

RECHERCHE D'UNE METHODE D'ETUDE

=o=o=o=o=

Comme précédemment (§ III-1.), les irradiations ont été réalisées à 25°C autour d'un irradiateur panoramique contenant une source de rayonx γ du Co^{60}, d'une puissance voisine de 400 curies.

Le chloroforme utilisé pour les mises en solution du polyoxypropylène (POP) était purifié selon la méthode déjà décrite (§ IX-1.).

XX. Caractérisation et purification du polyoxypropylène anionique utilisé :

Les POP pouvant présenter de grandes différences selon leur mode de polymérisation (§ XIX), nous avons porté une attention toute particulière à définir les caractéristiques du POP d'origine industrielle utilisé.

Ce polyoxypropylène (UNION CARBIDE : Polyether NIAX PPG 4025) a été suffisamment étudié pour que l'on puisse déduire des indications du fabricant et de la littérature les caractéristiques générales suivantes :

- densité : $d = 1,00_3$
- équivalents OH par gramme de polymère : $E_{OH} = 54.10^{-5}$
- équivalents C=C par gramme de polymère : $E_{C=C} = 8.10^{-5}$
- masse moyenne en nombre (calculée) : $\overline{Mn} = 3230$

La masse molaire de cet échantillon de POP est faible ; elle est toutefois suffisante ($\overline{d}_p$ = 56) pour que l'influence de l'attaque particulière des extrémités hydroxyle et insaturées puisse être négligée dans notre étude (1)(4)(5).

L'aspect physique du PPG 4025 est celui d'un liquide incolore très visqueux.

Nous avons observé par chromatographie en phase gazeuse que le produit industriel brut contient des espèces volatils et des traces d'eau. De plus il est vraisemblablement stabilisé. Nous avons donc procédé à sa purification, en utilisant le fait qu'il n'est pas soluble dans l'eau et soluble dans l'éther éthylique (notons ici l'inversion des propriétés de solubilité du POP $\overline{M}n$ = 3000 par rapport à celles des POE pour ces deux solvants ; en fait, les POPG de faible masse moyenne -1000- sont solubles dans l'eau, mais moins que les POE correspondant (97). Ce phénomène est vraisemblablement dû à l'encombrement stérique du groupe méthyle latéral qui gêne l'établissement des liaisons hydrogène entre l'eau et les atomes oxygène de la chaîne oxycarbonée (98) ainsi d'ailleurs que celui des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les extrêmités hydroxyle (99)(100)).

Nous avons procèdé comme suit :

- lavage par agitation avec une solution aqueuse basique de pH = 11 (élimination présumée des stabilisants industriels habituels.) ;
- récupération de la phase organique par l'éther éthylique et élimination sous vide de ce solvant,
- dégazage partiel sous le vide d'une pompe à palette, à 40°C,
- entrepos sur tamis moléculaire à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte (N_2).

Dans ces conditions, le POP obtenu a une teneur en produits volatiles et en eau qui n'est plus détectable par chromatographie en phase gazeuse.

Sur ce polymère purifié, nous avons déterminé E_{OH} et $E_{C=C}$ en vue de vérifier la masse moyenne en nombre $\bar{M}n$ annoncée :

$$\bar{M}n = \frac{2}{E_{OH} + E_{C=C}}$$

XX-1. Dosage des groupes hydroxyle terminaux, E_{OH} :

Leur dosage a été effectué à la fois par spectrophotométrie infrarouge et chimiquement :

- Spectrophotométrie infrarouge : nous avons mesuré la densité optique D_{OH} de solutions de PPG 4025 dans le dioxanne, selon une méthode mise au point et utilisée par F. GUGUMUS dans sa thèse, en prenant pour valeur du coefficient d'extinction molaire ε du vibrateur ν_{OH} (3400 cm^{-1}) la valeur déterminée par celui-ci :

$$\varepsilon = 98 \quad (M^{-1}.l.cm^{-1})$$

L'absorption suit la loi de LAMBERT-BEER dans le domaine des concentrations utilisé (O % à 25 % en polymère) ; la valeur de E_{OH} obtenue ainsi est :

$$E_{OH} = 51.10^{-5}$$

- chimique : nous avons utilisé le dosage par l'anhydride phtalique, en tenant compte des remarques de L.P. BLANCHARD & Coll. (65).

Elle conduit à la valeur :

$$E_{OH} = 56.10^{-5}$$

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes corroborent la valeur annoncée ; nous la considèrerons comme étant correcte.

XX-2. Dosage des insaturations terminales, $E_{C=C}$:

Là encore, le dosage a été tenté à la fois par spectrophotométrie infrarouge et chimiquement :

- spectrophotométrie infrarouge : pratiquée sur le polymère à l'état pur, la spectrophotométrie infrarouge ne fait apparaître qu'une légère absorption dans la région des 6 μ ; elle ne se prête pas à des mesures quantitatives, ce qui est normal compte tenu des faibles quantités d'insaturations attendues (91).

Sur le spectre d'absorption infrarouge on observe aussi aux environs de 5,75 μ un très léger relief correspondant vraisemblablement aux groupements acétoxyle déjà mentionnés (90).

- chimique : ce dosage a été effectué par l'acétate mercurique (91) ; la valeur de $E_{C=C}$ obtenue est très faible, de l'ordre de 5.10^{-5}, ce qui est conforme au fait qu'il n'y ait pas de pic mesurable en infrarouge.

XX-3. Détermination de la masse moyenne en nombre :

Le calcul de la masse moyenne en nombre des POPG ne peut se faire que lorsque l'on a procédé à la détermination des concentrations de chacune des fonctions en extrêmités de chaînes. Nous ne retiendrons ici que la concentration en hydroxyle et en insaturations, en négligeant la très faible teneur en acétoxyle.

Les insaturations occupant en extrêmité de chaîne la place d'un hydroxyle (89)(90), et chaque chaîne comportant au plus une seule extrêmité insaturée (70)(84)(90) :

$$\overline{Mn} = \frac{2}{E_{OH} + E_{C=C}} \qquad (92)$$

En prenant les valeurs de la littérature, nous avons calculé la valeur de $\overline{Mn}$ = 3230 indiquée précédemment.

L'échantillon de POP d'origine industrielle que nous avons utilisé présente toutes les caractéristiques des POPG anioniques, ce qui implique notamment d'après la littérature :

- une faible stéréorégularité,

- un enchaînement tête à queue régulier (93),

- une faible polydispersité de masse (94)(95).

XXI. Définition de conditions d'oxygénation correctes pour les solutions chloroformiques sous irradiation :

Au cours de l'irradiation, l'oxygène est consommé par les radicaux R° issus de la radiolyse du chloroforme ainsi que par les macroradicaux P° provenant de l'arrachement d'hydrogène aux macromolécules :

$$R^\circ + O_2 \longrightarrow RO_2^\circ$$

$$P^\circ + O_2 \longrightarrow PO_2^\bullet$$

Cette consommation est d'autant plus importante que le débit de dose absorbée est plus élevé.

Etant donnée la faible solubilité de l'oxygène dans le chloroforme comme dans l'eau, il y a rapidement épuisement de celui-ci au sein des solutions. Cet appauvrissement doit être compensé par un apport extérieur : en l'occurence de l'atmosphère situé au-dessus des solutions.

Pour que l'oxygène parvienne à proximité des sites en réaction, il faudra donc :

- qu'il traverse le film superficiel, situé à l'interface liquide-gaz,

- qu'il diffuse ensuite d'une manière homogène dans tout le volume de la solution sous irradiation.

P. SCHLAPFER & Coll. (96) ont montré que, dans de tels cas, la vitesse d'approvisionnement en oxygène est totalement contrôlée par la vitesse de diffusion du gaz à travers le film superficiel, selon une loi de la forme :

$$dX/dt = S.K.(c_O - c_1)$$

où dX/dt est la vitesse de diffusion de l'oxygène ($M.l^{-1}.h^{-1}$),

S la surface de solution en contact avec l'atmosphère (cm^2),

K la constante de diffusion de l'oxygène ($cm^{-2}.h^{-1}$),

c_O la concentration en oxygène à saturation dans le film superficiel ($M.l^{-1}$),

c_1 la concentration en oxygène au sein de la solution ($M.l^{-1}$).

Indépendamment de la valeur de K sur laquelle on ne peut agir, dX/dt est d'autant plus élevé que S et c_O sont plus grands :
. S, est fixé une fois pour toute par la géométrie de nos tubes à irradiation ($S=5\ cm^2$), par contre le volume V (cm^3) irradié peut varier,
. c_O, dépend directement de la pression partielle pO_2 (atm.) de l'oxygène au-dessus de la solution (pour l'air $pO_2 = 1/5$ atm.).

C. CROUZET (4) et C. DECKER (5) ont effectivement montré l'importance de ces paramètres (V et pO_2) dans les solutions aqueuses :

- C. CROUZET, a montré que dans le cas limite d'un approvisionnement nettement déficitaire en oxygène la compétition dégradation - réticulation du POE est favorisée vers la réticulation ; c'est ainsi qu'il a pu obtenir des gels de POE au-delà d'un débit de dose qui est fonction du volume de la

solution irradiée ainsi que de la concentration en polymère, pour une pression partielle en oxygène donnée (air).

- C. DECKER, a étudié plus spécialement les conditions d'une bonne oxygénation des solutions sous irradiation, en déterminant pour différentes valeurs du rapport pO_2/V la vitesse initiale d'accumulation de produits légers de la dégradation oxydante du POE, en fonction du débit de dose absorbée et de la concentration des solutions. Les courbes qu'il obtient en portant la vitesse d'accumulation initiale en fonction de pO_2/V montre l'existence d'un palier où la vitesse d'accumulation est indépendante du rapport pO_2/V : ce palier détermine la zone de travail correcte où la solution est suffisamment oxygénée (valeur choisie : $pO_2/V = 10/100$).

Aucun travail similaire n'ayant été entrepris sur les solutions chloroformiques, nous l'avons effectué en suivant par spectrophotométrie infrarouge l'évolution de la densité optique $D_{c=o}$ du massif d'absorption correspondant aux groupes carbonyle ; cette densité optique présente l'avantage de sommer approximativement l'ensemble des produits carbonylés résultant de la dégradation oxydante du polymère.

Afin de nous placer dans les conditions les plus défavorables à une bonne oxygénation, nous avons irradié sous air ($pO_2/V = 1/5$), à un débit de dose absorbée élevé (170 rad.mn^{-1}), des volumes différents (10, 20, 25, 50 et 75 cm^3) d'une même solution chloroformique à c = 4 % (g.cm^{-3}) en POP.

A des intervalles de temps aussi régulier que possible, des prélèvements de 0,5 cm^3 étaient effectués, sur lesquels était mesuré $D_{c=o}$.

En portant $D_{c=o}$ en fonction de pO_2/V, on obtient un ensemble de courbes isodoses, dont trois sont représentées sur la figure XXI-31.. D'après ces courbes, en opérant à $pO_2/V > 1/100$ (20 cm^3 de solution) les conditions d'une bonne oxygénation seraient réunies dans toutes l'étendue des valeurs de débits de dose I et de concentration c que nous utiliserons (I inférieur à 170 rad.mn^{-1}, c inférieur ou égal à 4 %).

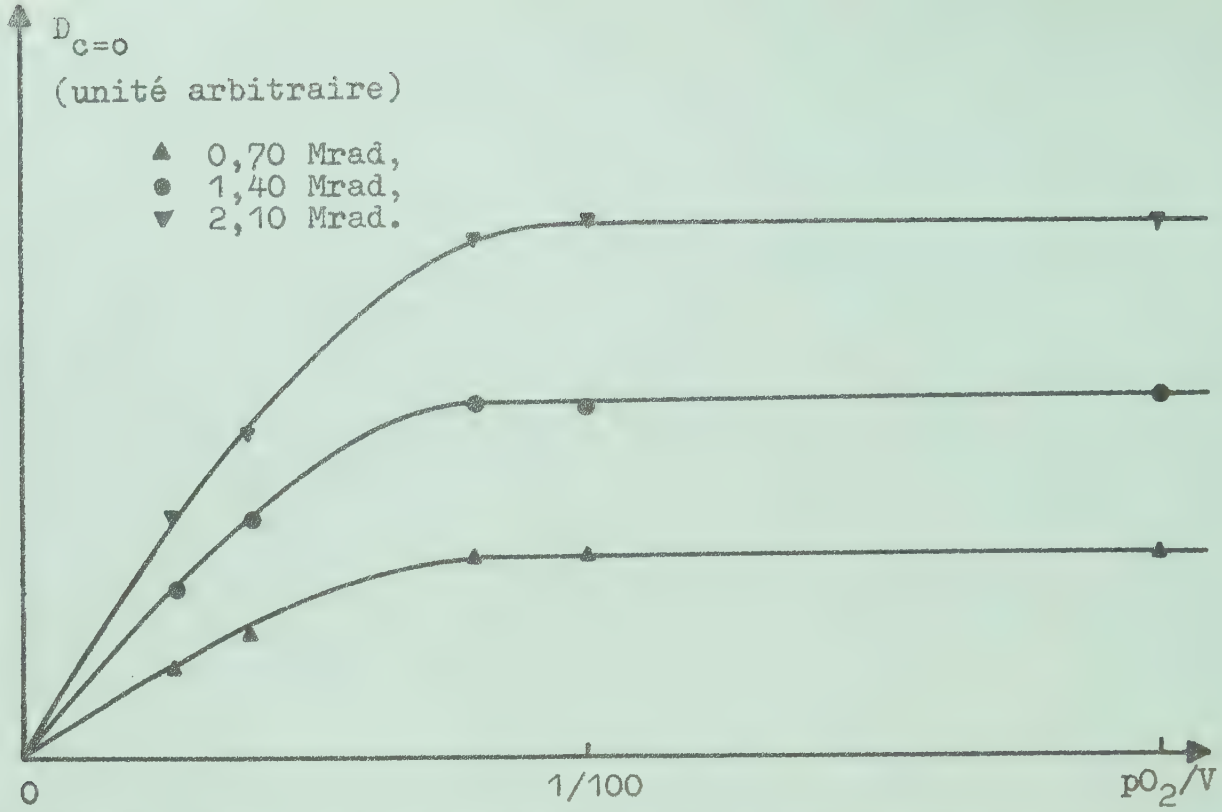


FIGURE XXI-31.: recherche de conditions d'oxygènation correctes ; courbes isodoses de la densité optique $D_{c=o}$ du massif relatif aux groupes carbonyles du POP autoxydé ; effet de la variation de pO_2/V.

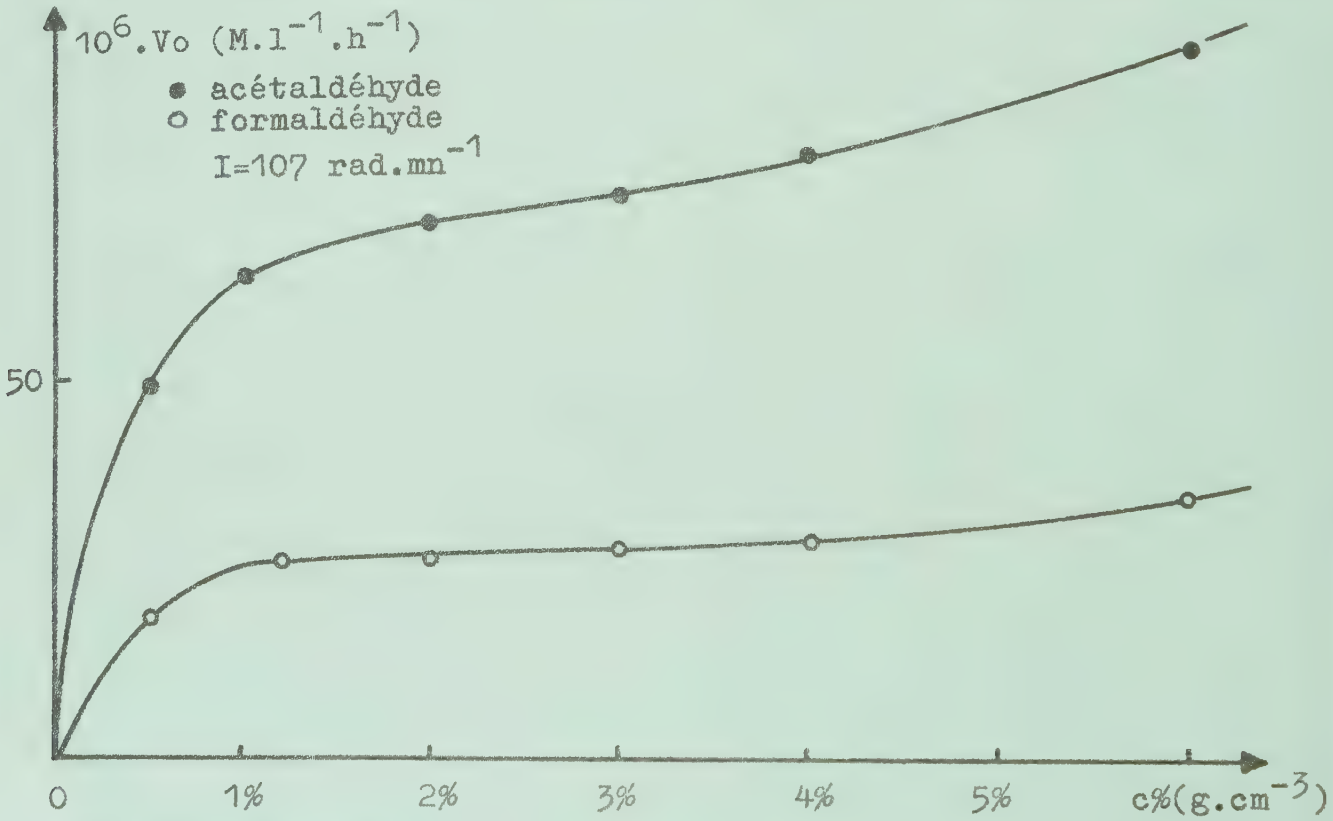


FIGURE XXII-33.: Vitesses initiales d'accumulation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à différentes concentrations en POP dans $CHCl_3$.

Cette valeur de pO_2/V dans le chloroforme (1/100) est à rapprocher de la valeur correspondante dans l'eau (10/100) ; elle indique que les conditions d'oxygénation sont beaucoup moins restrictives dans le chloroforme que dans l'eau.

Ces résultats rendent possible les irradiations en présence d'air ; néanmoins, nous les avons effectué sous une pression de 1 atmosphère d'oxygène pur, ce qui nous permettait d'utiliser indifféremment, et sans précaution particulière, des volumes différents de solution. Dans ces conditions, nous avons adopté les tubes à irradiation dessinés et utilisés par C. DECKER dans sa thèse, tubes qui sont particulièrement bien adaptés aux études par chromatographie en phase gazeuse (voir figure XXI-32.).

XXII. Détermination de la zone optimale de concentration en polymère :

Toutes les espèces actives provenant de la radiolyse du solvant et susceptibles d'amorcer les chaînes d'oxydation du polymère doivent pouvoir le faire ; pour cela, la concentration en POP doit être suffisamment élevée. Toutefois, cette concentration doit rester suffisamment faible pour que les conséquences particulières de l'effet direct du rayonnement sur le polymère restent négligeables.

Afin de délimiter la zone de concentration adéquate, nous avons déterminé à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse les valeurs de la vitesse initiale d'accumulation Vo du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde produits dans les solutions de POP irradiées. Cette détermination a été effectuée pour un même débit de dose absorbée($I = 107$ rad.mn^{-1}) avec des solutions chloroformiques de POP en concentrations variables (c = 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % et 6 %). En portant les valeurs de Vo en fonction de c % nous avons obtenu pour chaque produit une courbe où l'on peut distinguer grossièrement trois parties (figure XXII-33.) :

- $c < 1$ % : la croissance de Vo en fonction de c est rapide ; cette partie correspond au domaine où la concentration en polymère est trop faible pour que tous les radicaux R° et RO_2° produits par la radiolyse oxydante du solvant soient captés par le soluté,

- $1\ \% < c < 5\ \%$: Vo croît lentement et linéairement, en fonction de c ; dans ce domaine les conditions nécessaires à une étude cinétique sous irradiation sont remplies,

- c > 5 % : Vo croît à nouveau plus rapidement ; aux réactions d'autoxydation du polymère résultant de l'arrachement d'hydrogène des chaînes oxycarbonées par R° et RO_2°, s'ajoutent celles qui proviennent des réactions d'arrachement d'hydrogène directement sur le polymère.

Nous avons évidemment choisi de travailler entre 1 % et 4 %.

XXIII. Recherche d'une méthode d'étude :

Afin de vérifier que les mécanismes proposés pour rendre compte de la dégradation oxydante du POE peuvent être généralisés au POP, nous ne pouvions pas employer les mêmes méthodes expérimentales que F. GUGUMUS :

- l'étude viscosimétrique des coupures statistiques des macromolécules ne pouvait donner des résultats suffisamment précis par suite de la faible masse moyenne de l'échantillon de POP disponible.

- l'étude par spectrophotométrie infrarouge du massif d'absorption observable dans la région des vibrations de valence des groupes carbonyle ne pouvait pas non plus être conduite avec suffisamment de précision, ce massif étant constitué, comme nous le montrerons ultérieurement, par la superposition de trop nombreux pics d'absorption.

A titre d'exemple, nous avons réalisé des expériences d'orientation sur des solutions chloroformiques d'acétate d'éthyle et de formiate d'éthyle. Celles-ci étaient consitutées de telle façon que la concentration molaire totale en groupe carbonyle soit constante (6.10^{-2} M.l^{-1} et $2,4.10^{-2}$M.l^{-1}) tout en contenant des proportions molaires variables des deux esters.

Le coefficient d'absorption molaire résultant ε était déterminé à partir de la loi de LAMBERT-BEER. Les valeurs de ε ont été portées sur la figure XXIII-34. en fonction des proportions molaires exprimées en pourcentage.

On observe qu'entre la solution chloroformique ne contenant que du formiate d'éthyle :

FIGURE XXI-32.: tube d'irradiation sous 1 atmosphère d'oxygène pur.

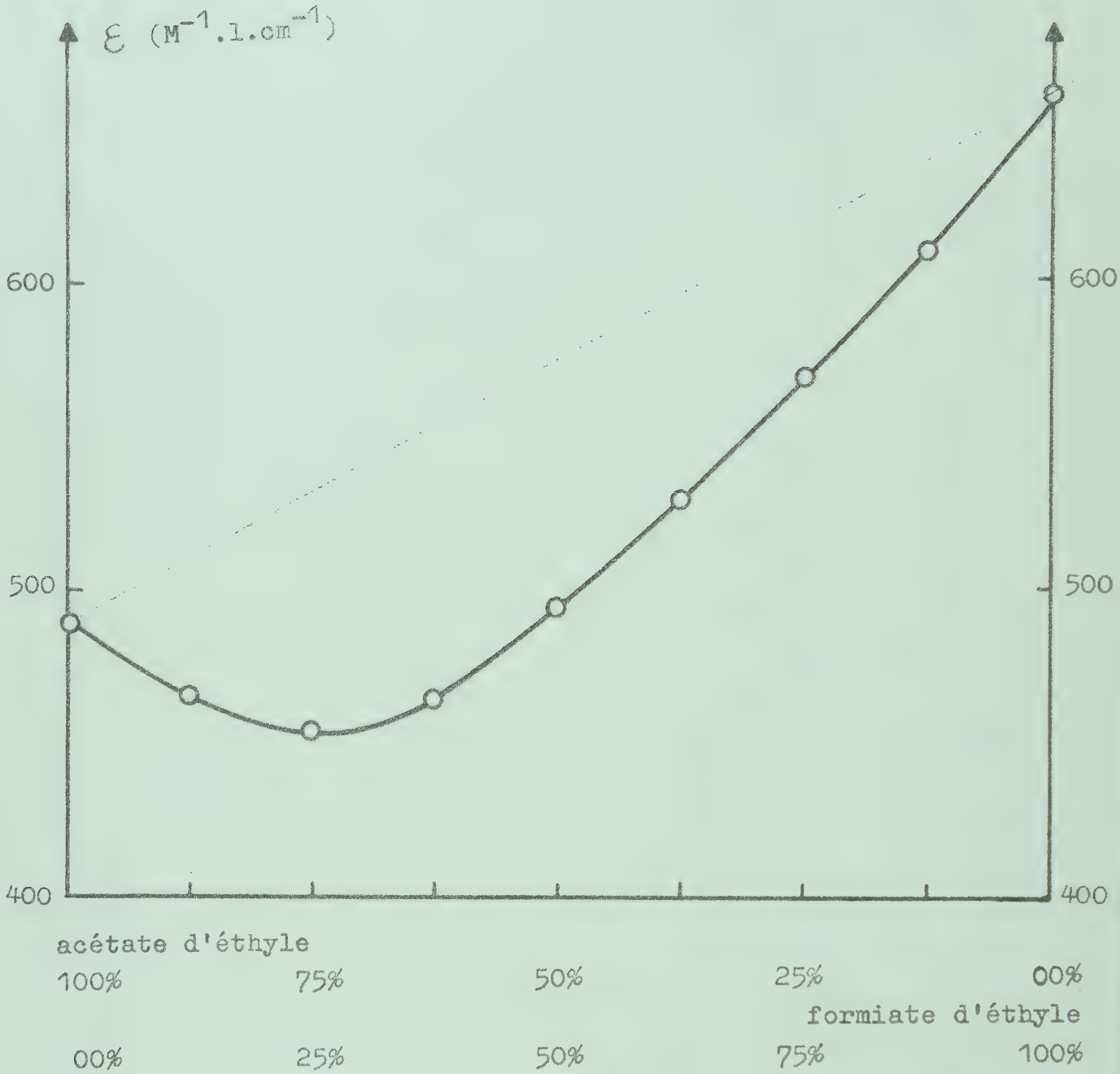


FIGURE XXIII-34.: variation du coefficient d'extinction molaire résultant ε en fonction des proportions molaires (%) d'acétate d'éthyle et de formiate d'éthyle , dans le chloroforme.

pic à 1720 cm^{-1} , ε = 660 ($M^{-1}.l.cm^{-1}$)

et la solution ne contenant que de l'acétate d'éthyle :

pic à 1730 cm^{-1} , ε = 490 ($M^{-1}.l.cm^{-1}$)

la loi de composition des deux pics d'absorption n'est pas linéaire.

- enfin, le dosage du formaldéhyde lié par l'acide chromotropique n'est utilisable que dans des conditions expérimentales extrêmement difficiles :

- comme dans le cas du POE, nous avons constaté à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse que le formaldéhyde libre reste en grande partie avec le polymère autoxydé après évaporation du chloroforme sous le vide d'une pompe à palettes, pendant 24 heures à 40°C,

- l'acétaldéhyde, produit parallèlement au formaldéhyde par la dégradation oxydante du POP, comme nous le montrerons ultérieurement, n'est que partiellement éliminé par le même processus d'élimination du chloroforme. Rappelons que l'acétaldéhyde est un poison du dosage du formaldéhyde par l'acide chromotropique (3),

- enfin, le POP est insoluble dans l'eau qui est nécessaire à la réalisation du dosage à l'acide chromotropique : on obtient une suspension qui est impropre aux mesures d'absorption UV.

Il n'est possible de remédier à ces difficultés qu'en éliminant le formaldéhyde et l'acétaldéhyde par 4 ou 5 cycles évaporation-remise en solution, en centrifugeant après réaction de l'acide chromotropique la solution colorée et en ne prenant pour mesurer l'absorption UV que la partie impide. Dans ces conditions on peut mettre en évidence la présence de formaldéhyde lié.

La difficulté de définir un protocole expérimental suffisamment reproductible se concrétise par la grande dispersion des valeurs de concentration obtenues ainsi. De ce point de vue, une autre méthode de détermination des quantités de formaldéhyde en milieu organique serait particulièrement intéressante.

Compte tenu de ces difficultés expérimentales, la seule possibilité de vérifier commodément l'hypothèse selon laquelle les mécanismes de l'autoxydation du POE sont généralisables au POP, était d'étudier par chromatographie en phase gazeuse les produits légers de la dégradation oxydante du POP.

L'unification de ces mécanismes quelque soit le solvant (eau ou chloroforme), ayant été rendue possible par les conclusions de la première partie de ce mémoire, nous nous sommes référés à l'étude des produits légers de la dégradation oxydante du POE, étude effectuée en solution aqueuse par C. DECKER.

o=o=o=o=o=o=o=o

CHAPITRE HUITIEME

=:=:=:=:=:=

TRANSPOSITION AU POLYOXYPROPYLENE DU SCHEMA REACTIONNEL DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYETHYLENE

=:=:=:=:=:=

XXIV. Préliminaires :

Notre hypothèse de travail consiste à supposer que le schéma réactionnel de la dégradation oxydante du POE, par amorçage radiochimique en solutions diluées, est généralisable au POP, notamment.

Le motif élémentaire du POP, que nous continuerons à représenter par :

comporte trois atomes de carbone différemment substitués : a priori, l'arrachement d'atome d'hydrogène des macromolécules PH par les différents radicaux et macroradicaux issus de la radiolyse oxydante des solutions chloroformiques de POP peut donc conduire à trois types de macroradicaux latéraux P° (un seul dans le cas du POE), selon que l'hydrogène arraché était porté par un carbone primaire C_I, par un carbone secondaire C_{II} ou par un carbone tertiaire C_{III} :

P° primaire — P° secondaire : 'P° — P° tertiaire : "P°

En pratique, nous négligerons les réactions d'arrachement d'hydrogène sur le carbone primaire C_I du groupe méthyle latéral, ce carbone C_I n'étant pas en α d'un oxygène. Cette simplification sera justifiée expérimentalement.

La dissymétrie du motif élémentaire a pour conséquence de rendre beaucoup plus nombreuses les réactions de formation des produits de la dégradation oxydante du POP, par rapport à celles du POE.

De ce fait, le schéma réactionnel complet éllaboré en transposant au POP le schéma réactionnel proposé par C. DECKER pour le POE est trop complexe pour qu'un traitement cinétique global puisse être envisagé.

Pour vérifier la validité du schéma réactionnel transposé que nous avons écrit, nous avons alors procédé successivement aux trois études suivantes :

- indentification, par chromatographie en phase gazeuse, des produits légers de la dégradation oxydante du POP,

- classification de ces produits en produits primaires et en produits parasites, par l'étude comparée des courbes d'accumulation,

- établissement des lois cinétiques d'accumulation initiale des produits primaires, en fonction du débit de dose absorbée.

XXV. Transposition au polyoxypropylène du schéma réactionnel proposé pour le polyoxyéthylène :

Nous avons écrit le schéma réactionnel transposé pour un POP à enchaînement régulier tête à queue, en ne faisant intervenir que le schéma hexagonal. Nous nous sommes limités aux produits visibles par chromatographie en phase gazeuse qui comportent au plus un seul motif élémentaire, C. DECKER ayant montré dans sa thèse que les produits légers comportant deux motifs représentent 10 % du total de ceux n'en comportant qu'un.

L'exposé intégral de cette transposition pour toutes les réactions envisageables (environ 150) ne fournirait aucun argument indispensable pour la vérification que nous nous proposons de faire. Cependant, nous avons illustré l'établissement de l'inventaire des produits légers attendus en donnant succintement les principales réactions qui y conduisent, ainsi que la manière dont elles s'intègrent à l'ensemble du processus d'autoxydation du POP. Cet exposé permettra notamment de montrer comment on peut différencier des produits spécifiques de l'arrachement d'hydrogène, soit sur un carbone secondaire C_{II}, soit sur un carbone tertiaire C_{III}, ainsi que de préciser l'origine de leurs lois cinétiques de formation (en nous inspirant des résultats de l'étude générale effectuée au § I-1.).

XXV-1. Réactions d'amorçage :

Selon que l'hydrogène arraché était porté par carbone secondaire C_{II} ou tertiaire C_{III} de la chaîne oxycarbonée, les réactions d'amorçage au hasard, par les espèces R° et $RO_2^\bullet$, issues de la radiolyse oxydante du solvant, conduisent à deux types de macroradicaux latéraux P° : $'P^\bullet$ et $''P^\circ$ et, par suite de la combinaison électronique rapide avec l'oxygène moléculaire O_2 (à l'état triplet $^3\Sigma_g^-$), à deux types de macroradicaux latéraux PO_2° : $'PO_2^\circ$ et $''PO_2^\circ$;

$$R^\circ \ (\text{ou } RO_2^\circ) + PH \longrightarrow RH \ (\text{ou ROOH}) + {}'P^\circ$$

$$R^\circ \ (\text{ou } RO_2^\circ) + PH \longrightarrow RH \ (\text{ou ROOH}) + {}''P^\circ$$

$$'P^\circ + O_2 \longrightarrow {}'PO_2^\bullet$$

$$''P^\bullet + O_2 \longrightarrow {}''PO_2^\bullet$$

$'PO_2^\circ$: $-O-\underset{\displaystyle O_2^\bullet}{\underset{|}{\underset{\backslash}{}}}O-O-O-$

$''PO_2^\bullet$: $-O-\underset{\displaystyle {}^\circ O_2}{\underset{|}{\underset{/}{}}}O-O-O-$

XXV-2. Réactions de propagation des PO_2° :

Les macroradicaux PO_2° peuvent se stabiliser selon 3 voies :

1. Décomposition monomoléculaire avec état de transition hexagonal :

Cette décomposition monomoléculaire libère :

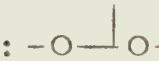
- pour les radicaux $'PO_2^\bullet$: un fragment macromoléculaire porteur d'une fonction ester formique, une molécule d'acétaldéhyde et un macroradical terminal $'PO^\bullet$,

- pour les radicaux $''PO_2^\circ$: un fragment macromoléculaire porteur d'une fonction ester acétique, une molécule de formaldéhyde et un macroradical terminal $''PO^\circ$:

$$'PO_2^\circ \longrightarrow ''P\text{-}OCHO + CH_3\text{-}CHO + 'PO^\circ$$

$$''PO_2^\circ \longrightarrow 'P\text{-}OC(CH_3)O + CH_2{=}O + ''PO^\bullet$$

$'PO^\circ$:

$''PO^\circ$: 

Ainsi, à ce stade du schéma réactionnel transposé, le formaldéhyde est un produit léger spécifique d'une attaque ayant porté sur l'hydrogène du carbone tertiaire C_{III}, tandis que l'acétaldéhyde est spécifique d'une attaque ayant porté sur un hydrogène du carbone secondaire C_{II}.

Dans l'hypothèse admise d'une terminaison par les radicaux PO° (§ I-1.) la loi cinétique de la formation V pour ces deux produits est ici :

$$V = \alpha I + \beta I^{1/2}$$

2. Arrachement INTERMOLECULAIRE d'hydrogène ; chaînes d'hydroperoxydation du polymère :

Ces réactions sont possibles aussi bien pour les radicaux $PO_2^\bullet$ résultant d'une attaque au hasard que pour ceux libérés à la suite d'une attaque INTRAMOLECULAIRE par les PO° ou par les PO_2° eux-mêmes :

$$'PO_2^\circ + PH \longrightarrow 'POOH + 'P^\bullet$$

$$'PO_2^\bullet + PH \longrightarrow 'POOH + "P^\circ$$

$$"PO_2^\circ + PH \longrightarrow "POOH + 'P^\circ$$

$$"PO_2^\circ + PH \longrightarrow "POOH + "P^\circ$$

Le bilan radicalaire de ces réactions est nul :

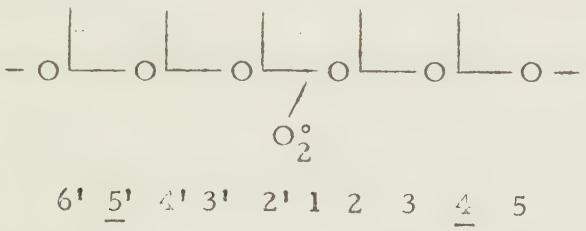
$$'P^\circ + O_2 \longrightarrow 'PO_2^\circ$$

$$"P^\circ + O_2 \longrightarrow "PO_2^\bullet$$

3. Arrachement INTRAMOLECULAIRE d'hydrogène :

- des radicaux $"PO_2^\circ$:

Si l'on numérote les atomes de carbone de la chaîne oxycarbonée à partir du carbone peroxylique :



l'attaque intramoléculaire peut se faire à gauche (n') comme à droite (n).

En se référant aux résultats expérimentaux de la thèse de C. DECKER, l'attaque intramoléculaire est favorisée sur l'hydrogène du carbone C_4 et ceux du carbone C_5, . On peut attendre dans le cas du POP la formation de deux produits légers nouveaux : le diester mixte 1-acétique-2-formique du 1,2-propanediol et le monoester 2-formique du même dialcool.

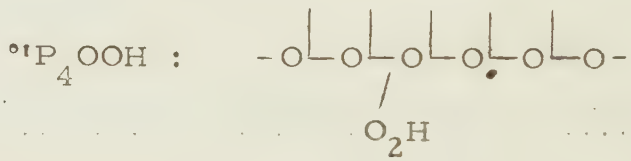
Les produits correspondant pour le POE (diformiate et monoformiate de glycol) ont été justifié par un mécanisme où "tout se passe comme si" le groupe hydroperoxyde et le radical peroxyle intéragissaient pour déterminer une double décomposition lorsqu'ils sont suffisamment rapprochés l'un de l'autre.

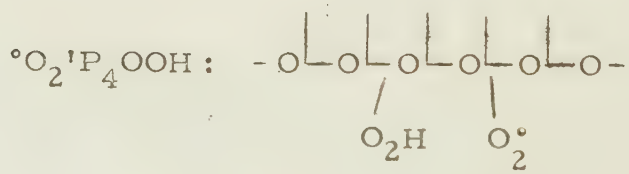
- attaque sur l'hydrogène du carbone C_4 (tertiaire) :

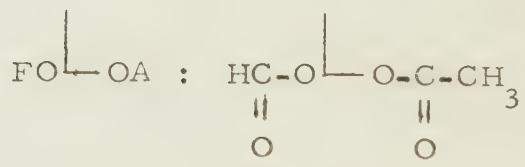
$$'PO_2^\circ \longrightarrow {}^\circ{}'P_4OOH$$

$${}^\circ{}'P_4OOH + O_2 \longrightarrow {}^\circ O_2{}'P_4OOH$$

$${}^\circ O_2{}'P_4OOH \longrightarrow {}'POH + CH_3{-}CHO + FO\text{-}OA + CH_2{=}O + {}''PO^\circ$$







- attaque sur un hydrogène du carbone $C_{5'}$ (secondaire) :

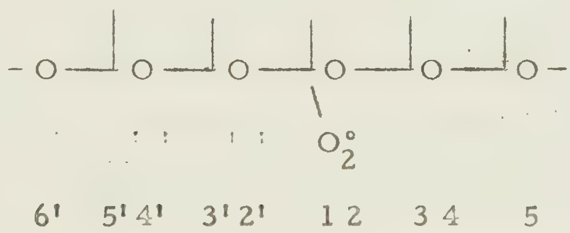
le même processus réactionnel conduit à la décomposition du radical $°O_2P_{5'}OOH$:

$$°O_2P_{5'}OOH \longrightarrow {}'PO° + CH_3\text{-}CHO + FO\text{—}OH + CH_3\text{-}CHO + {}''P\text{-}OCHO$$

FO—OH : HC(=O) - O —— OH

- des radicaux "$PO_2°$:

Comme précédemment, en numérotant la chaîne oxycarbonée :



les attaques privilègiées portent sur les atomes d'hydrogène du carbone C_4 et celui du carbone $C_{5'}$. Selon le même processus réactionnel on peut attendre la formation du diester mixte déjà mentionné et d'un nouveau monoester 1-acétique du 1, 2-propanediol :

- attaque sur un hydrogène du carbone C_4 (secondaire) :

$$°O_2{}''P_4OOH \longrightarrow {}''POH + CH_2{=}O + AO\text{—}OF + CH_3\text{-}CHO + {}'PO°$$

- attaque sur l'hydrogène du carbone $C_{5'}$ (tertiaire) :

$$^{\circ}O_2{}''P_{5'}OOH \longrightarrow {}''PO^{\circ} + CH_2{=}O + AO\text{—}\underline{|}OH + CH_2{=}O + {}'P\text{-}OC(CH_3)O$$

A ce stade du schéma réactionnel transposé, le monoester 1-acétique est spécifique d'une suite d'attaques n'ayant portée que sur l'hydrogène d'atomes de carbone tertiaire et le monoester 2-formique d'une suite d'attaques n'ayant portéeque sur un hydrogène d'atomes de carbone secondaire. Le diester mixte fait intervenir ces deux types d'hydrogène.

Tous ces produits sont formés suivant des lois cinétiques de la forme (§ I-1.) :

$$V = \alpha I + \beta I^{1/2}$$

Notons que l'acétaldéhyde et le formaldéhyde gardent leur caractère de spécificité.

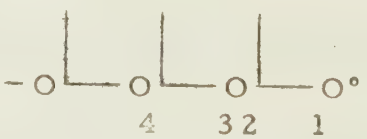
XXV-3. Réactions de propagation et de terminaison des PO" :

Les macroradicaux PO° peuvent se stabiliser selon 3 voies :

1. Arrachement INTRAMOLECULAIRE d'hydrogène :

Les radicaux alcoxyle étant terminaux contrairement aux PO_2°, l'attaque ne peut se faire que d'un seul côté.

- des radicaux 'PO° :



Les réactions intramoléculaires que nous considèrerons ici portent sur les hydrogènes des carbones C_1, C_2, C_3 et C_4 ; au-delà la probabilité des attaques diminue rapidement.

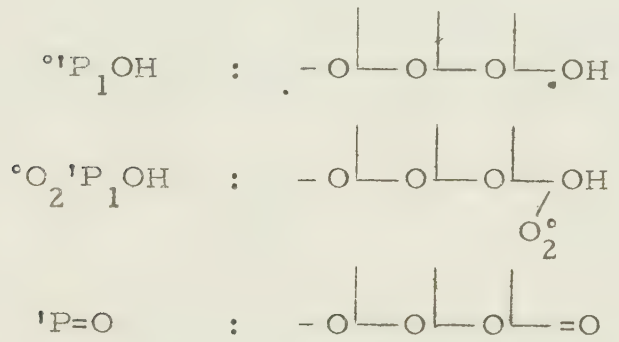
- attaque sur un hydrogène du carbone C_1 (secondaire) :

$$'PO^\circ \longrightarrow {}^\circ{}'P_1OH$$

$${}^\circ{}'P_1OH + O_2 \longrightarrow {}^\circ O_2{}'P_1OH$$

$${}^\bullet O_2{}'P_1OH \longrightarrow {}'PO^\circ + CH_3\text{-}CHO + HCOOH$$

$${}^\circ O_2{}'P_1OH \longrightarrow HO_2^\circ + {}'P{=}O$$



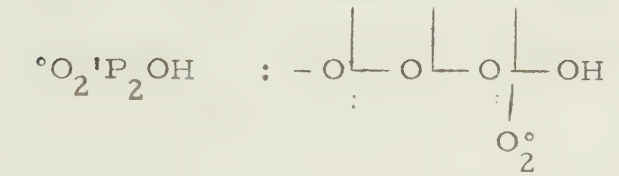
Le premier mécanisme de décomposition de ${}^\circ O_2{}'P_1OH$ est celui à état de transition hexagonal déjà décrit, en compétition avec le second qui est le mécanisme d'autoxydation bien connu des alcools.

- attaque sur l'hydrogène du carbone C_2 (tertiaire) :

$$'PO^\bullet \longrightarrow {}^\circ{}'P_2OH$$

$${}^\circ{}'P_2OH + O_2 \longrightarrow {}^\bullet O_2{}'P_2OH$$

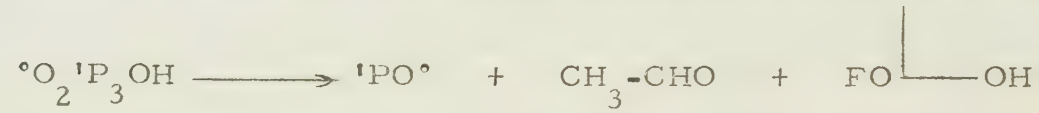
$${}^\bullet O_2{}'P_2OH \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}O^\circ + {}'P\text{-}OC(CH_3)O$$



Ce mécanisme est particulier à la situation en extrêmité de chaîne du groupe peroxyle ; la décomposition monomoléculaire selon l'état de transition hexagonal que nous avons retenu est impossible.

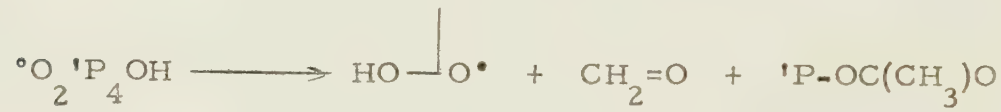
- attaque d'un hydrogène du carbone C_3 (secondaire) :

le même processus réactionnel conduit au radical $^{\circ}O_2{}'P_3OH$ qui se décompose selon le mécanisme à état de transition hexagonal :



- attaque de l'hydrogène du carbone C_4 (tertiaire) :

toujours selon les mêmes processus,



- des radicaux "PO° :

4 3 2 1

Comme précédemment, nous ne considèrerons que les réactions qui portent sur les atomes d'hydrogène des carbones C_1, C_2, C_3 et C_4. Les réactions étant en tous points semblables aux précédentes, nous n'en décrirons que l'étape de décomposition monomoléculaire :

- C_1 (tertiaire) : $^{\circ}O_2{}''P_1OH \longrightarrow {}''PO^{\circ} + CH_2{=}O + CH_3\text{-}COOH$

$$^{\circ}O_2{}''P_1OH \longrightarrow HO_2^{\bullet} + {}''P{=}O$$

- C_2 (secondaire) : $^{\circ}O_2{}''P_2OH \longrightarrow HO\text{-}C(CH_3)\text{-}O^{\circ} + {}''P\text{-}OCHO$

- C_3 (tertiaire) : $^{\bullet}O_2{}''P_3OH \longrightarrow {}''PO^{\circ} + CH_2{=}O + AO\text{—}\rfloor OH$

- C_4 (secondaire) : $^{\circ}O_2{}''P_4OH \longrightarrow HO\lfloor\text{—}O^{\circ} + CH_3\text{-}CHO + {}''P\text{-}OCHO$

A la suite de cet exposé rapide des réactions d'arrachement intramoléculaire d'hydrogène, on constate là encore que deux des produits prévus sont spécifiques de réaction ne portant que sur des atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone tertiaire et secondaire ; respectivement l'acide acétique et l'acide formique. Les autres produits déjà inventoriés conservent leur spécificité.

A ce stade du schéma réactionnel transposé, les produits intrinsèquement stables sont formés selon des lois cinétiques de la forme (§ I-1.) :

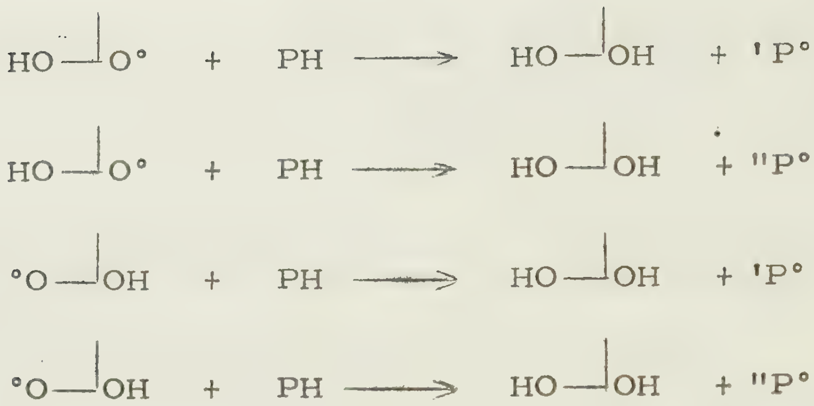
$$V = \beta\, I^{1/2}$$

2. Propagation de la chaîne de dégradation oxydante par arrachement INTERMOLECULAIRE d'hydrogène :

Comme pour les PO_2°, ces réactions sont possibles aussi bien pour les macroradicaux $PO^{\bullet}$ provenant d'une attaque au hasard que pour ceux qui sont libérés à la suite d'une de leur attaque intramoléculaire.

Ainsi, les radicaux "légers" produits par les réactions mentionnées ci-dessus -1- vont conduire à prévoir la formation :

- d'un nouveau produit, le 1,2-propanediol :



Comme le diester mixte, le 1,2-propanediol n'est pas spécifique des carbones secondaire ou tertiaire .

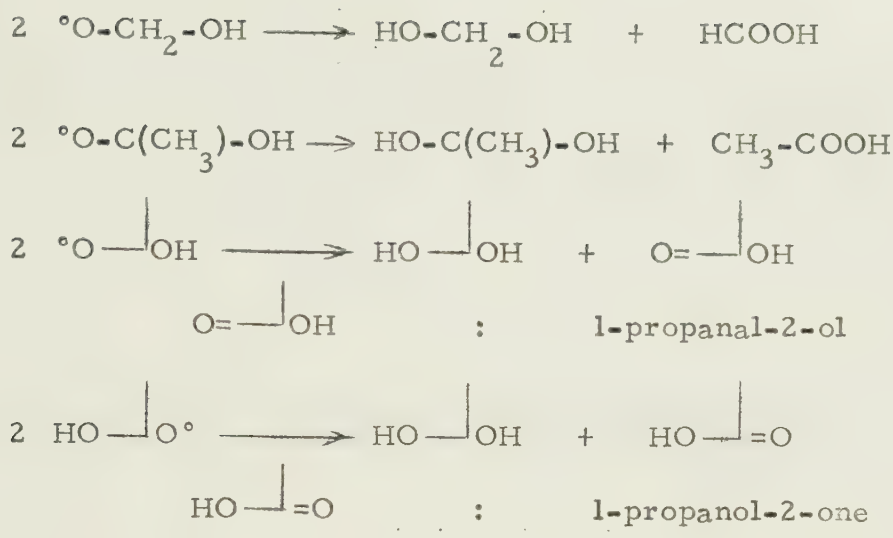
- le radical HO-CH_2-O° conduit à la formation de formaldéhyde hydraté, et le radical HO-C(CH_3)-O° à la formation d'acétaldéhyde hydraté, ces deux produits ayant déjà été mentionné sous leur forme carbonylée.

A ce stade du schéma réactionnel transposé, ces trois produits sont formés selon la loi cinétique (§ I-1.) :

$$V = \beta \; I^{1/2}$$

3. Réactions de terminaison :

Ces réactions de terminaison entre espèces radicalaires, autres que peroxyle sont possibles par dismutation et par combinaison. Leur nombre étant très élevé (environ 50), nous n'avons écrit que celles qui concernent les produits déjà mentionnés, afin de pouvoir en préciser les lois cinétiques globales de formation, ainsi que celles qui conduisent à des produits légers nouveaux :



A ce stade du schéma réactionnel transposé la loi de formation de ces composés est de la forme (§ I-1.) :

$$V = \mathcal{C} I$$

On remarquera qu'aucun produit de terminaison par combinaison (peroxydes) n'est inscrit dans cette liste ; la raison en est qu'aucune des méthodes que nous avons utilisé n'est adaptée à leur séparation quantitative, la chromatographie en phase gazeuse notamment.

XXVI. Inventaire et loi cinétique des produits légers attendus :

A partir du résultat de la transposition au POP du schéma réactionnnel du POE, nous avons dressé un tableau récapitulatif (tableau XXVI-21.) sur lequel nous avons fait apparaître la correspondance qui existe entre les produits légers de la dégradation oxydante du POP et ceux du POE ; en outre, nous avons différencié chaque fois que cela était possible les produits légers qui sont spécifiques des atomes de carbone secondaire et des atomes de carbone tertiaire de la chaîne oxycarbonée.

De plus, l'exposé succint du schéma réactionnel transposé nous a permis de définir les lois cinétiques de formation des produits inventoriés. A l'exception du 1-propanal-2-ol et du 1-propanol-2-one qui sont formés selon une loi en αI, tous ces produits doivent suivre une loi cinétique globale de la forme :

$$V = \alpha I + \beta I^{1/2}$$

qui découle de la combinaison des lois cinétiques en I, $I^{1/2}$ et $\alpha I + \beta I^{1/2}$ propres à chaque étape du schéma réactionnel transposé (§ I-1.).

=:=:=:=:=:=:=:=

POE	POP C_{II}	POP C_{III}
formaldéhyde $CH_2=O$	acétaldéhyde CH_3-CHO	formaldéhyde $CH_2=O$
acide formique HCOOH	acide formique HCOOH FOH	acide acétique CH_3-COOH AOH
éthylèneglycol $HO-CH_2-CH_2-OH$	1,2-propanediol $HO-CH_2-CH(CH_3)-OH$ HO—OH	
formiate de glycol $OCHO-CH_2-CH_2-OH$	2-formiate de 1,2-propanediol FO—OH	1-acétate de 1,2-propanediol HO—OA
diformiate de glycol $OCHO-CH_2-CH_2-OCHO$	1-acétate-2-formiate de 1,2-propanediol diester mixte FO—OA	
aldéhyde du glycol $HO-CH_2-CH_2-CHO$	1-propanal-2-ol HO—=O	1-propanol-2-one O=—OH

TABLEAU XXVI-21. : inventaire des produits légers de la dégradation oxydante du POP, déduit du schéma réactionnel transposé ; correspondance avec les produits homologues du POE ; différenciation selon le carbone (C_{II} ou C_{III}) porteur de l'atome d'hydrogène arraché.

CHAPITRE NEUVIEME

o———— O - O ————o

IDENTIFICATION DES PRODUITS LEGERS DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE, PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

o———— O - O ————o

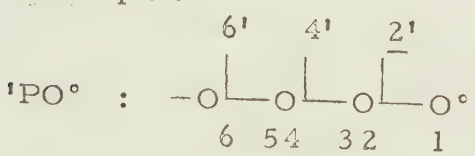
Ne disposant pas de la chromatographie en phase gazeuse préparative, ni de la spectrographie de masse, il nous était impossible d'identifier directement les pics des chromatogrammes obtenus pour les solutions chloroformiques de POP autoxydé.

Nous avons procédé par comparaison des temps de rétention des pics expérimentaux avec celui de chacun des corps de référence, que nous avons dû synthétiser dans certains cas.

Ces opérations ont pu être faites sur tous les produits isolés, à l'exception du 1-propanal-2-ol et du 1-propanol-2-one que nous n'avons pas synthétisé.

XXVII. Justification expérimentale de la simplification du schéma réactionnel transposé :

L'essentiel du schéma réactionnel transposé au POP ayant été exposé, nous pouvons montrer sur un exemple précis comment l'attaque intramoléculaire d'un macroradical 'PO° sur un atome d'hydrogène du groupe méthyle latéral devrait conduire à un produit léger caractéristique :



$'PO° \longrightarrow °'P_{2}'OH$

$°'P_{2}'OH + O_2 \longrightarrow °O_2{}'P_{2}'OH$

$°O_2{}'P_{2}'OH \longrightarrow 'PO° + CH_2{=}O + O{=}CH{-}CH_2{-}OH$

$°O_2{}'P_{2}'OH$:

$O{=}CH{-}CH_2{-}OH$: aldéhyde du glycol.

La décomposition monomoléculaire du radical peroxyle se fait selon l'état de transition hexagonal qui concerne les atomes de carbone $C_{2'}$, C_2 et C_3 ; il conduirait à la formation de l'aldéhyde du glycol.

Ce produit a été recherché par chromatographie en phase gazeuse, mais n'a pas pu être mis en évidence dans les solutions irradiées.

XXVIII. Identification du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde :

Pour rechercher ces deux produits, nous avons respecté les conditions opératoires déjà décrites dans la PREMIERE PARTIE de ce mémoire, lors de l'étude par chromatographie des solutions de formaldéhyde (§ XI).

Dans ces conditions, nous avons pu mettre en évidence l'accumulation de formaldéhyde libre et d'acétaldéhyde.

Les pics respectifs sont très fins du fait de leurs faibles temps de rétention.

XXIX. Indentification des monoesters et diesters acétique et formique du 1,2-propanediol :

La recherche de ces produits a été effectuée avec détection par ionisation de flamme, dans les conditions générales suivantes :

Colonne :

- phase fixe : CHROMOSORB W .
- phase stationnaire : POEG $\bar{M}n$ = 5.100
- longueur : 2 mètres
- diamètre : 1/4 de pouce

Détecteur :

- ionisation de flamme.

Gaz vecteur :

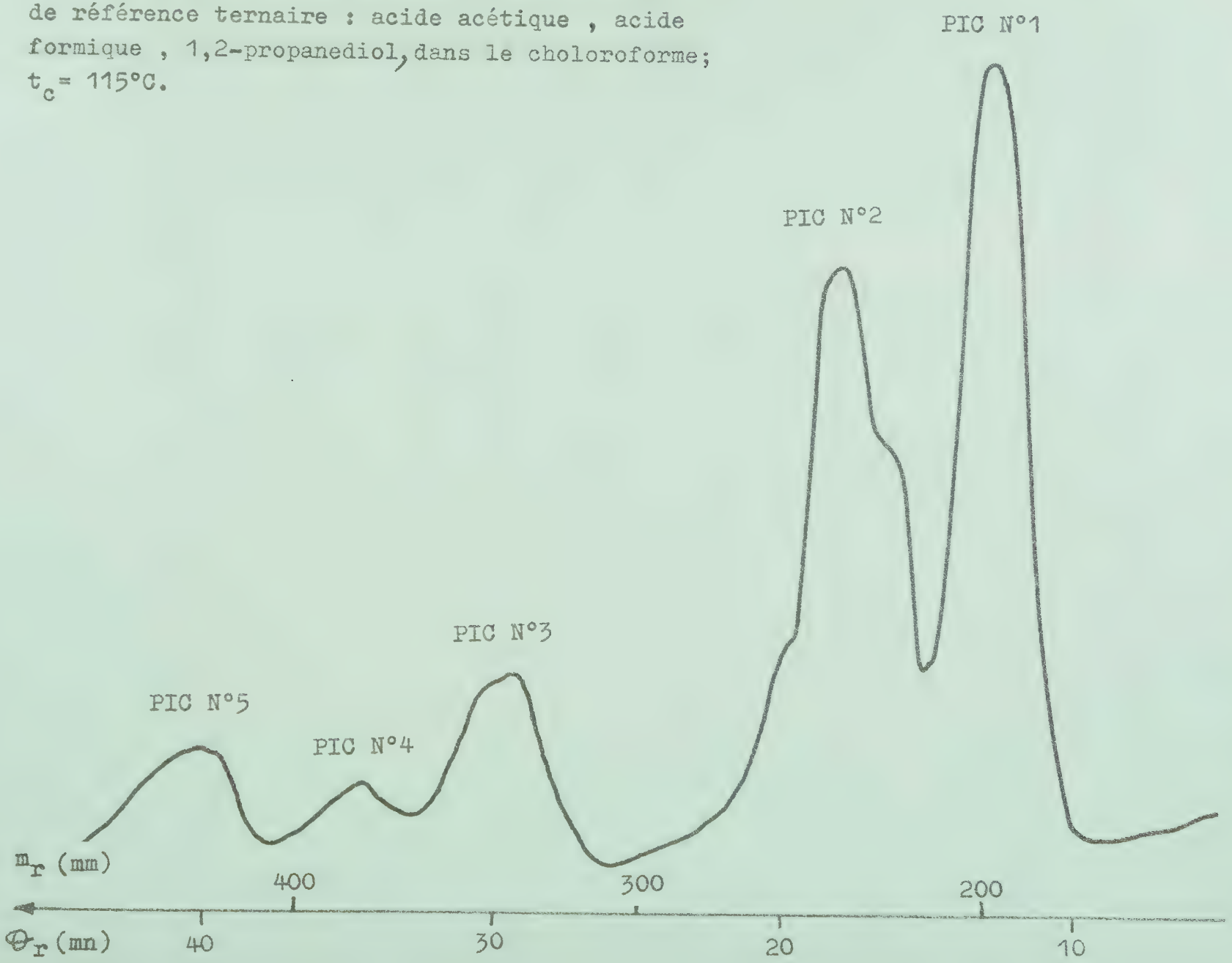
- nature : azote
- débit : 30 $cm^3.mn^{-1}$

Températures :

- injecteur : 150°C
- colonne : 110°C-140°C

La colonne employée est du même type que celle qu'avait utilisé C. DECKER pour séparer et doser les monoformiate et diformiate de glycol, avec cependant une polarité légèrement accentuée.

FIGURE XXIX-35.:Chromatogramme d'une solution de référence ternaire : acide acétique , acide formique , 1,2-propanediol, dans le choloroforme; t_c = 115°C.



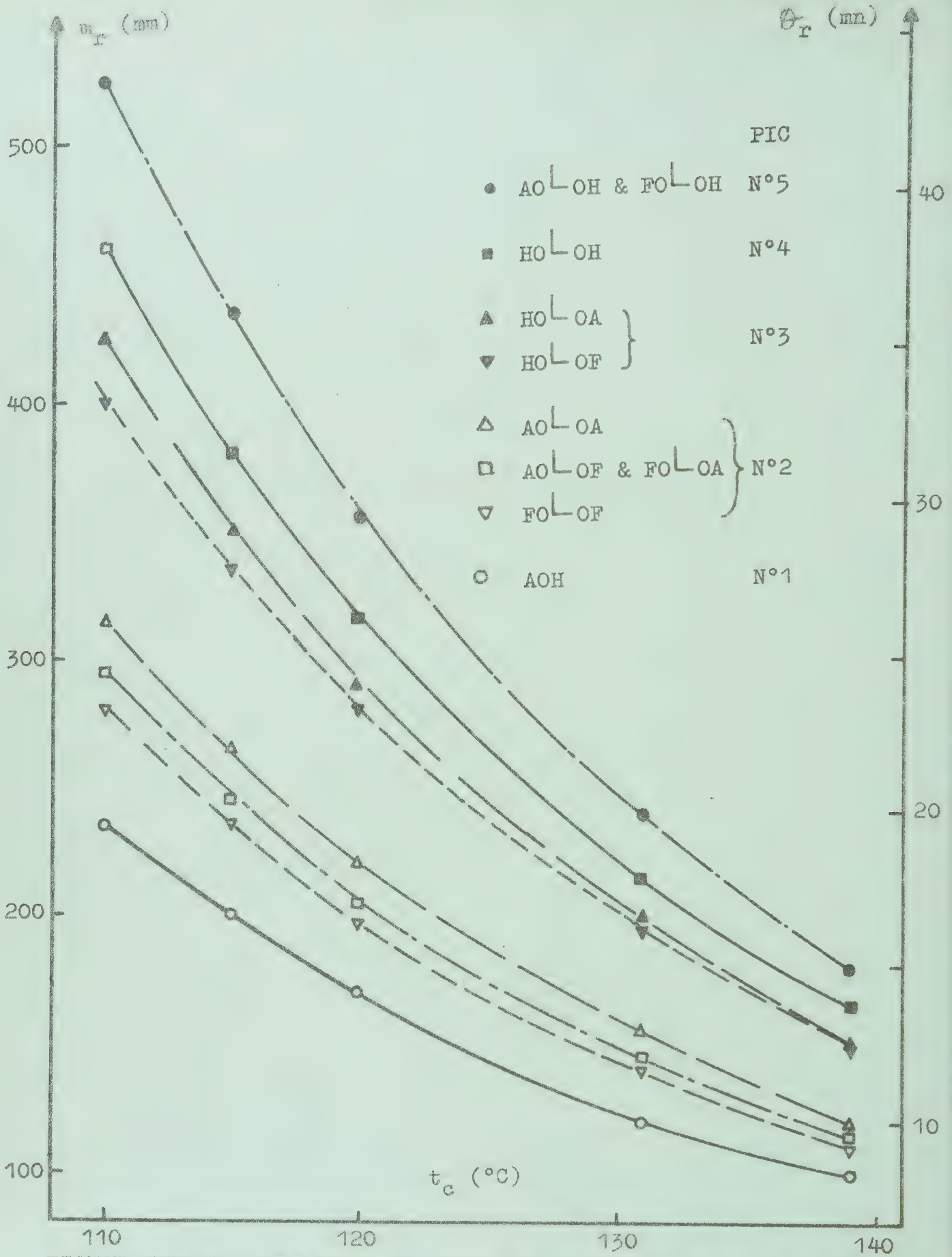


FIGURE XXIX-36.:Variation du temps de rétention des pics simples et des pics composés d'une solution de référence ternaire, en fonction de la température de la colonne.

A une température colonne t_c = 115°C on peut ainsi mettre en évidence un massif de 5 pics complexes qui apparaît après le pic du chloroforme (figure XXIX-40.).

Afin d'identifier ces différents pics, nous avons d'abord, étudié et résolu les chromatogrammes de systèmes chloroformiques de référence, plus simples.

XXIX-1. Séparation des pics chromatographiques ; choix d'une température colonne optimale :

La synthèse des trois esters du 1,2-propanediol, que nous pouvions attendre (tableau XXVI-21.) :

- 1-monoacétate du 1,2-propanediol
- 2-monoformiate du 1,2-propanediol
- diester mixte, 1-acétique-2-formique du 1,2-propanediol

a d'abord été effectuée au cours de manipulations d'orientation par action directe et simultanée de l'acide acétique et de l'acide formique sur une solution chloroformique à 10^{-2} M.l^{-1} de 1,2-propanediol. On peut obtenir ainsi des solutions dont les chromatogrammes à 5 pics complexes (figure XXIX-35.) sont tout-à-fait semblables à ceux de nos solutions irradiées.

Afin de déterminer les conditions optimales de la séparation des différents pics du mélange synthétique ternaire, nous avons étudié l'évolution de leurs temps de rétention respectifs en fonction de la température colonne.

Cette étude a été effectuée pour des températures colonne comprises entre t_c = 110C et t_c = 140°C. Sur la figure XXIX-36. nous avons représenté en fonction de t_c l'évolution des pics observales, repérés, soit en millimètres : m_r (vitesse de déroulement du papier enregistreur : 12 mm. mn^{-1}), soit en minutes : θ_r.

N'ayant pas réussi à préparer une colonne qui fournisse de meilleurs résultats pour un temps de passage total raisonnable, nous avons poursuivi notre étude avec la colonne déjà décrite, en opérant à une température t_c = 115C ; ainsi le temps de passage total est de 40 mn, ce qui est encore très élevé compte tenu du grand nombre d'injections nécessaire.

XXIX-2. Etude et résolution des systèmes synthétiques de référence :

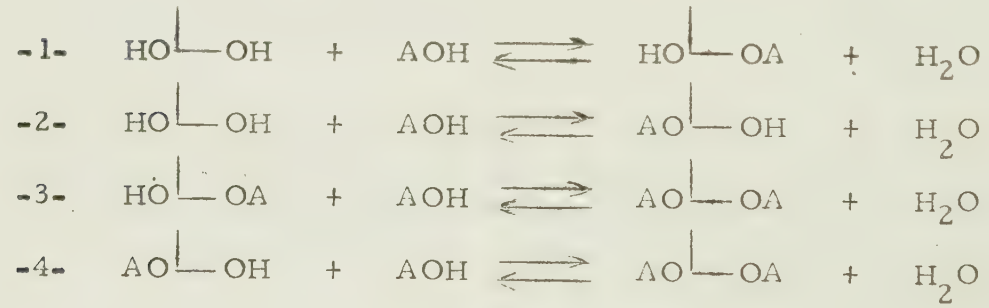
Les conditions opératoires étant définies, nous avons ensuite abordé le problème de l'identification des différents pics par l'étude de systèmes synthétiques en solution chloroformique :

- système S_A : acide acétique, 1,2-propanediol,
- système S_F : acide formique, 1,2-propanediol,
- systèmes S_{AF} : acide acétique, acide formique, 1,2-propanediol.

XXIX-2-1. Système acide acétique, 1,2-propanediol :

Nous avons constitué deux solutions chloroformiques du propanediol à 10^{-2} M.l^{-1} en présence d'acide acétique en proportions molaires telles (1/1 et 3/1) que la première présente un défaut d'acide par rapport aux fonctions alcool estérifiables, et la seconde un excès.

Le système en équilibre S_A est de la forme :



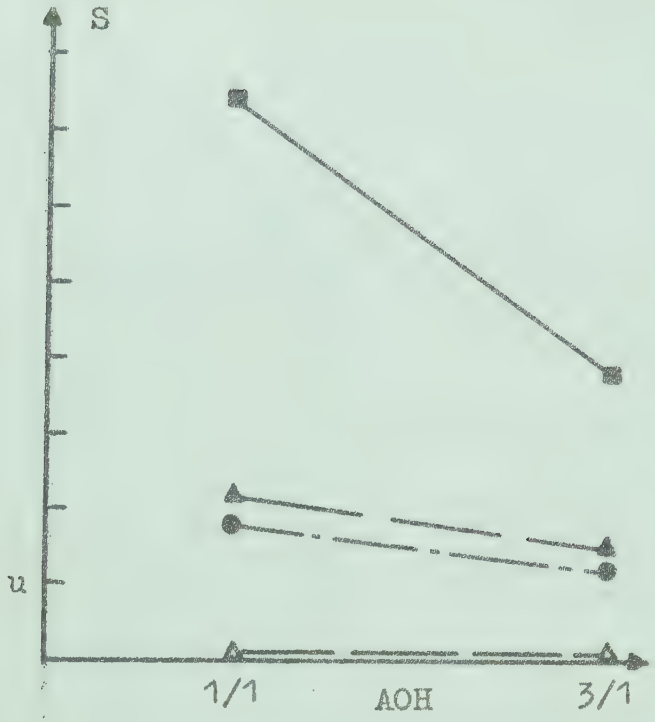


FIGURE XXIX-37.:Tendances de la variation des pics du système S_A en fonction de la concentration en acide acétique.

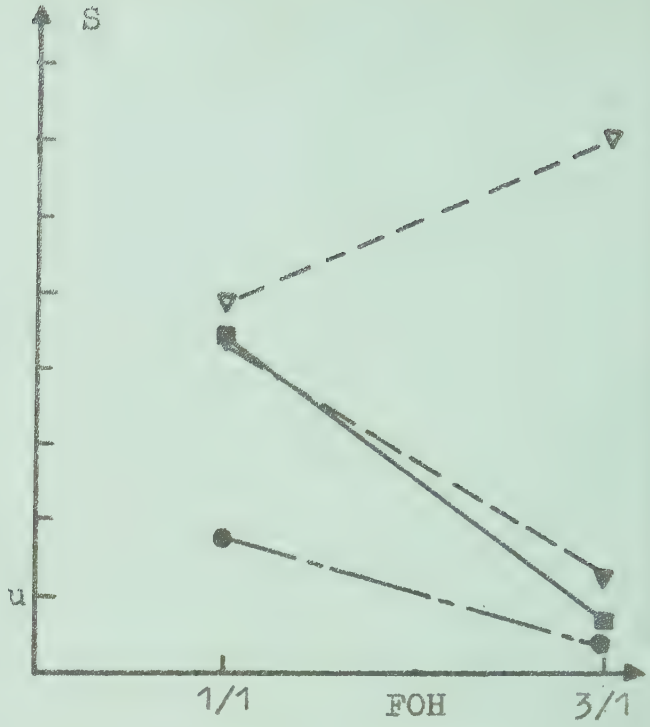


FIGURE XXIX-38.:Tendances de la variation des pics du système S_F en fonction de la concentration en acide formique.

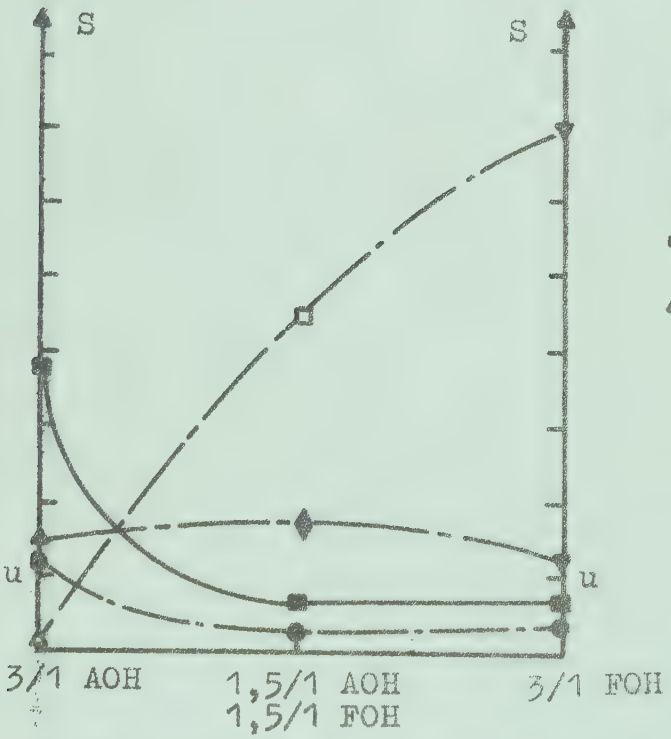


figure XXIX-37.

■	380mm	HO└OH
▲	350mm	HO└OA
●	435mm	AO└OH
△	265mm	AO└OA

figure XXIX-38.

▽	235mm	FO└OF
▼	335mm	HO└OF
■	380mm	HO└OH
●	435mm	FO└OH

figure XXIX-39.

△ □ ▽	265-245-235mm	PIC N°2
▲ ◆ ▼	350-335mm	PIC N°3
■	380mm	PIC N°4
●	435mm	PIC N°5

FIGURE XXIX-39.:Tendances de la variation des pics du système S_{AF} en fonction des proportions molaires en acide acétique et en acide formique.

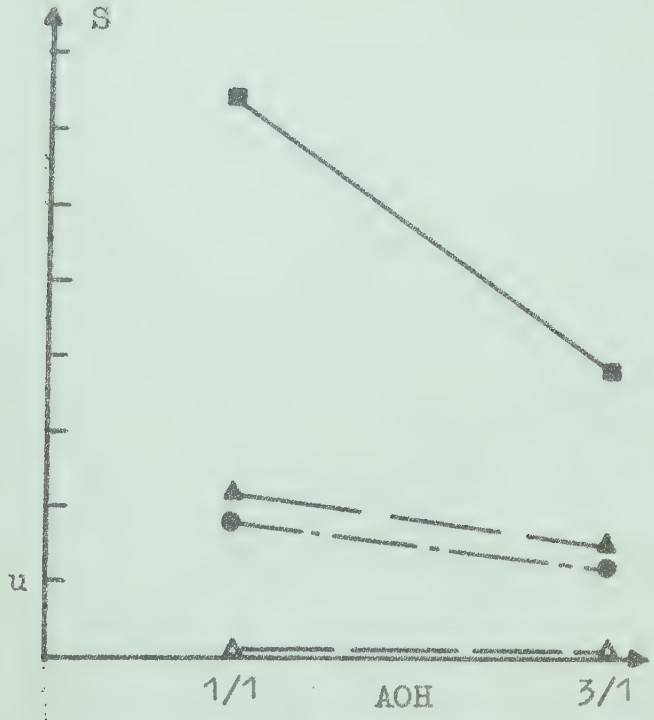


FIGURE XXIX-37.:Tendances de la variation des pics du système S_A en fonction de la concentration en acide acétique.

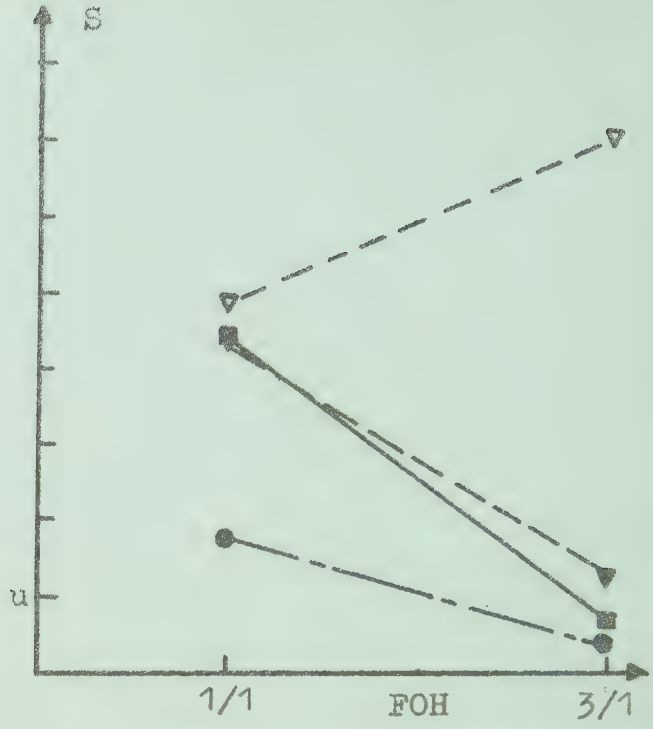


FIGURE XXIX-38.:Tendances de la variation des pics du système S_F en fonction de la concentration en acide formique.

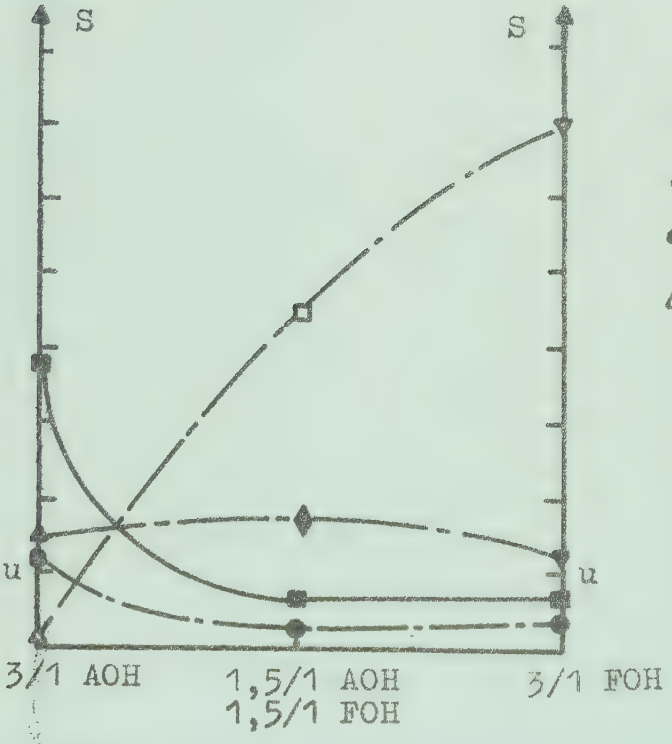


figure XXIX-37.

■	380mm	HO└OH
▲	350mm	HO└OA
●	435mm	AO└OH
△	265mm	AO└OA

figure XXIX-38.

▽	235mm	FO└OF
▼	335mm	HO└OF
■	380mm	HO└OH
●	435mm	FO└OH

figure XXIX-39.

△□▽	265-245-235mm	PIC N°2
▲◆▼	350-335mm	PIC N°3
■	380mm	PIC N°4
●	435mm	PIC N°5

FIGURE XXIX-39.:Tendances de la variation des pics du système S_{AF} en fonction des proportions molaires en acide acétique et en acide formique.

A priori :

- la réaction -1- est privilégiée par rapport à la réaction -2-, les fonctions alcool primaire s'estèrifiant mieux que les fonctions alcool secondaire ; des deux monoesters formés, le 1-monoacétate doit être le majoritaire à l'équilibre,

- un excès d'acide acétique doit favoriser la formation du diester.

Ces deux remarques d'ordre général vont nous permettre d'identifier les différents pics du système S_A en tenant compte de l'évolution respective de leurs surfaces lorsque l'on compare le chromatogramme de la solution 1/1 avec celui de la solution 3/1.

Les surfaces ont été déterminées à l'aide d'un planimètre.

Nous avons représenté sur la figure XXIX-37. la surface S (mm^2) de chacun de ces pics pour les deux solutions étudiées, et nous les avons relié par un segment de droite qui n'a comme seul objet que de dégager des tendances. Le pic de l'acide acétique n'a pas été représenté, celui-ci étant facilement identifiable sur le chromatogramme au pic n° 1 (figure XXIX-35.).

On constate sur cette figure XXIX-37., que la surface des pics repérés à 350mm, 380 mm et 435 mm décroît lorsque la concentration molaire en acide acétique est triplée, tandis que le pic repéré à 265 mm croît, d'une manière qui n'est pas représentable dans l'échelle arbitraire commune (u) qui a été choisie pour les surfaces.

La réponse en ionisation de flamme varie avec la nature des substances détectées ; il est donc impossible de retirer des renseignements quantitatifs précis de la comparaison des surfaces des différents pics. Néanmoins ces variations de sensibilité ne sont pas telles qu'elles puissent interdire une différenciation suivant les ordres de grandeur des surfaces respectives des différents pics, et ce d'autant plus lorsque les produits détectés sont chimiquement proches les uns des autres. Ces remarques, fondées sur des observations expérimentales, ne limiteront pas notre étude puisqu'il nous suffira de dégager des tendances.

L'ordre de grandeur du pic repéré à 265 mm est très faible par rapport aux pics repérés à 350 mm et 435 mm. Ce fait supplémentaire milite en faveur de son identification avec le diester acétique. Notons encore que sur une colonne polaire similaire C. DECKER a déjà observé que le diformiate de glycol apparaît avant le monoformiate, malgré la différence des masses molaires.

Par contre, le produit repéré à 380 mm apparait comme majoritaire. En comparant son temps de rétention avec celui du 1,2-propanediol, nous avons pu constater une coïncidence parfaite quelque soit la température de la colonne : ce pic est donc attribuable sans ambiguïté au dialcool non estérifié.

Comme il est normal, il décroît lorsque la concentration molaire en acide acétique augmente.

Enfin, les deux pics repérés à 350 mm et 435 mm ont des surfaces similaires, avec un léger avantage pour le pic à 350 mm. L'ordre de grandeur de ces surfaces et leur décroissance lorsque l'acide acétique est introduit en excès, ainsi que les temps de rétention qui encadrent celui du 1,2-propanediol, nous permet de conclure que ces deux pics correspondent aux deux monoesters acétique.

Du fait qu'il présente une surface légèrement supérieure, le pic à 350 mm doit être celui du 1-monoacétate ; de plus, les deux monoesters ayant la même masse molaire, seule leur polarité différente peut permettre leur séparation : l'alcool secondaire non estérifié du 1-monoacétate doit déterminer un temps de rétention plus court que l'alcool primaire du 2-monoacétate.

Ces assignations sont corroborées par l'étude effectuée sur le système S_F : acide formique, 1,2-propanediol.

XXIX-2-2. Système acide formique, 1,2-propanediol :

De la même manière que précédemment, nous avons constitué deux solutions chloroformiques du propanediol à 10^{-2}M.l^{-1} en présence d'acide formique en proportions molaires 1/1 et 3/1.

Les réactions du système en équilibre S_F sont en tous points identiques à celles du système S_A, et les remarques d'ordre général quant aux concentrations relatives des 2 monoesters à l'équilibre, ainsi que sur l'effet d'un accroissement de la concentration en acide, restent les mêmes.

Notons que, contrairement à l'acide acétique, l'acide formique ne peut être détecté par ionisation de flamme ; il peut l'être par catharomètrie, mais dans des conditions d'observation difficiles du fait que la sensibilité de ce mode de détection est relativement faible et que son pic chromatographique apparaît dans la traînée du chloroforme.

Sur la figure XXIX-38., on observe que les effets résultant de l'accroissement de la concentration en acide sont beaucoup plus accentués dans le cas de l'acide formique qu'ils ne l'étaient dans le cas de l'acide acétique : la surface des pics repérés à 335 mm, 380 mm et 435 mm décroît très nettement tandis que le pic répéré à 235 mm croît d'une manière qui est visible dans notre échelle (u) de surface.

La différence de masse entre l'acide acétique et l'acide formique n'étant pas très élevée par rapport aux masses des monoesters et des diesters, et la polarité de ces différents esters ne variant guère lorsque l'on remplace un groupe acétate par un groupe formiate, il est raisonnable de supposer qu'une correspondance étroite existe entre les pics du système S_F et ceux du système S_A.

C'est ainsi qu'a priori :

- au pic de S_A repéré à 350 mm, correspond le pic à 335 mm de S_F,
- au pic de S_A repéré à 265 mm, correspond le pic à 235 mm de S_F.

Ces remarques préliminaires sont confirmées par l'observation de la figure XXIX-38. :

- le seul pic qui croisse quand on triple la concentration en acide formique est celui qui est repéré à 235 mm, qui ne peut donc être que celui qui est relatif au diester formique,

- les pics repérés à 335 mm et 435 mm décroissent en même temps : il ne peut donc s'agir que des deux monoesters formique, le premier (335 mm) étant le 1-monoformiate, majoritaire, et le second (435 mm) le 2-monoformiate.

Le pic repéré à 435 mm est un pic extrêmement mal fait dans les deux systèmes S_A et S_F : nous avons préféré lui donner le même temps de rétention, correspondant approximativement à la moyenne des valeurs moyennes trouvées dans l'un et l'autre cas.

Le pic repéré à 380 mm a déjà été identifié à celui du 1,2-propanediol.

En comparant les résultats expérimentaux des deux systèmes, on observe qu'à concentrations molaires identiques l'estérification est beaucoup plus poussée avec l'acide formique qu'avec l'acide acétique :

- pic 1,2-propanediol inférieur dans S_F,

- pic diester nettement supérieur dans S_F,

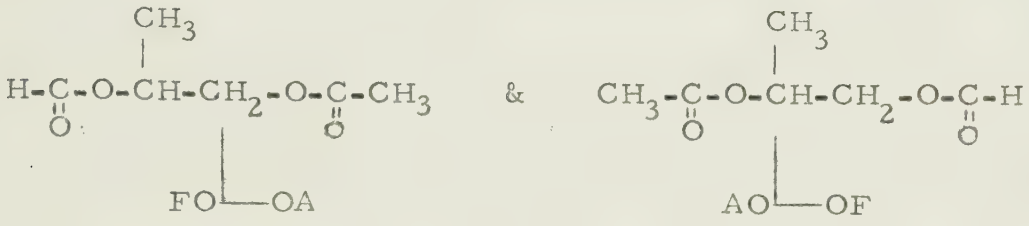
Cette observation, qui est en accord avec la réactivité relative, bien connue en solution aqueuse, de l'acide acétique et de l'acide formique, est précisée dans l'étude suivante.

XXIX-2-3. Système ternaire acide formique, acide acétique, 1,2-propanediol :

Afin de pouvoir procèder à l'identification des pics relatifs aux diesters mixtes résultant de l'intéraction du système S_A et du système S_F, nous avons étudié le comportement du système ternaire S_{AF} comprenant : le propanediol, à 10^{-2}M.l^{-1} dans le chloroforme, et un mélange équimoléculaire des deux acides (1,5/1 acide formique et 1,5/1 acide acétique). Le choix de ces proportions molaires pour le système S_{AF} permet de le comparer à chacun des deux systèmes binaires S_A (3/1) et S_F (3/1), les concentrations molaires totales en fonctions acide étant les mêmes.

Dans ces conditions on obtient pour le système S_{AF} le chromatogramme à 5 pics complexes, déjà décrit (figure XXIX-35.).

On y reconnait les différents pics déjà identifiés au cours de l'étude de S_A et de S_F, mais en plus il apparaît un nouveau pic situé à 245 mm, c'est-à-dire entre le diester acétique (265 mm) et le diester formique (235 mm). Ce pic ne peut résulter que de l'intéraction entre le système propre à l'acide acétique et celui de l'acide formique ; c'est pourquoi nous l'avons identifier comme étant de pic commun aux deux diesters mixtes.



Nos conditions opératoires ne peuvent les différencier, du fait de leur masse et de leur polarité identique.

En supposant toujours que la réponse du détecteur à ionisation de flamme ne varie pas notablement pour des composés à constitutions semblables, nous avons porté sur la figure XXIX-39. les variations de la surface des différents pics "homologues" des trois sytèmes S_A, S_{AF} et S_F :

- pics diesters : diformiate, mixte et diacétate, qui constituent à eux trois le pic complexe N° 2,

- pics 1-monoesters : 1-monoformiate et 1-monoacétate, qui constituent à eux deux le pic complexe N° 3,

- pic simple du 1,2-propanediol, N° 4,

- pics 2-monoesters : 2-monoformiate et 2-monoacétate, qui constituent à eux deux le pic complexe N° 5.

Là encore cette figure ne veut indiquer que des tendances.

On observe que lorsque la concentration en acide formique croît par rapport à la concentration en acide acétique, pour une même concentration totale en fonctions acide,

- les quantités de diesters augmentent rapidement en partant d'une valeur très faible sur la figure,
- les quantités des deux types de monoesters tendent à diminuer, les 1-monoesters restant toujours majoritaires,
- les quantités de 1,2-propanediol diminuent rapidement,

ce qui confirme le fait déjà signalé, et connu en solution aqeuse, que l'acide formique est un agent estérifiant plus puissant que l'acide acétique.

Par ailleurs, en ajoutant de l'acide formique à des solutions S_A, ou de l'acide acétique à des solutions S_F, on peut observer en suivant l'avolution des temps de rétention des différents pics N° 2, N° 3 et N° 5 du chromatogramme résultant, que l'acide formique déplace l'acide acétique des acétates.

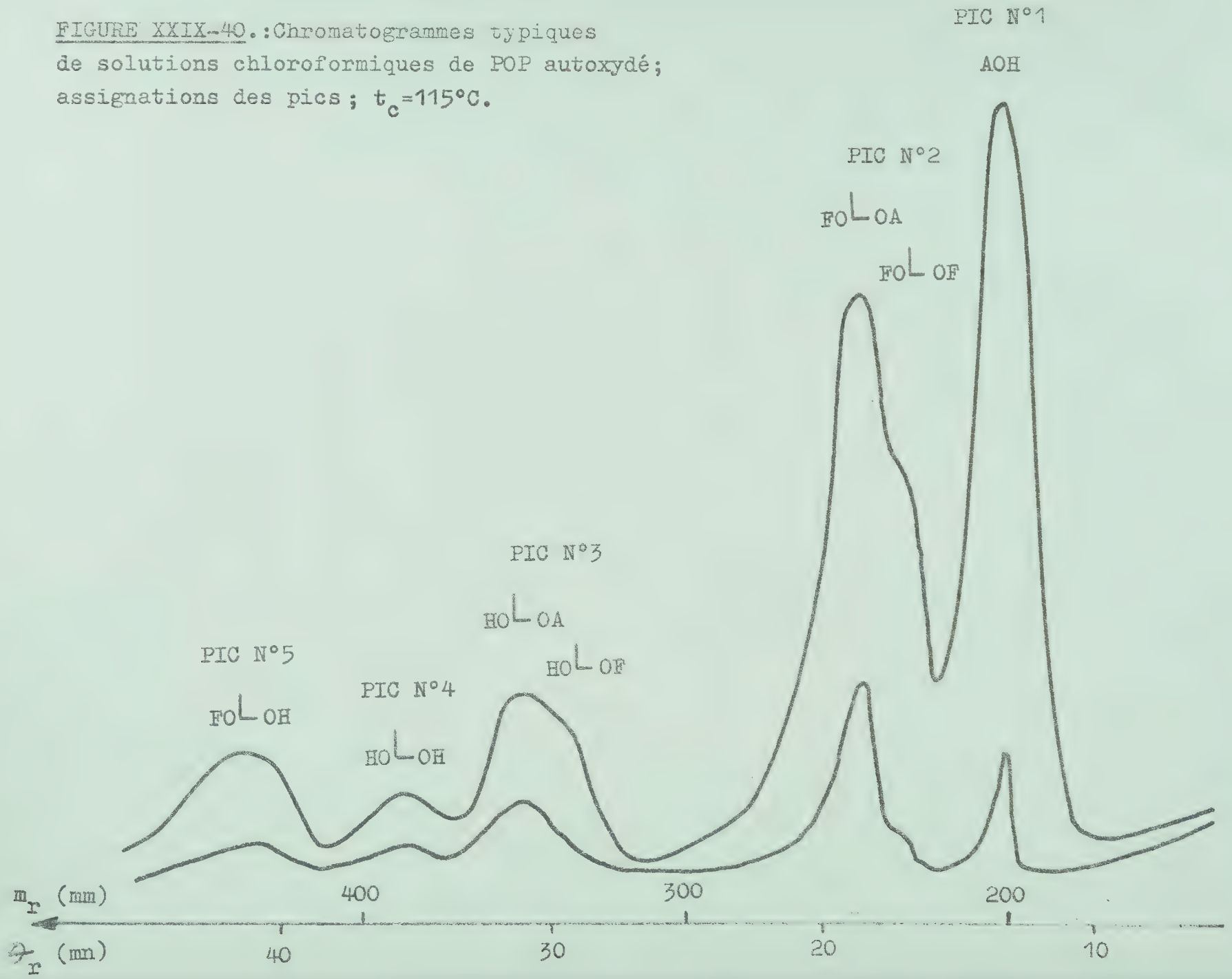
L'ensemble des résultats de tendance présentés au § XXIX-2. va nous suffir pour expliquer les chromatogrammes obtenus pour les solutions chloroformiques de POP autoxydé.

XXIX-3. Dépouillement des chromatogrammes obtenus pour les solutions chloroformiques de polyoxypropylène autoxydé :

L'évolution des chromatogrammes en fonction de la dose absorbée (figure XXIX-40.) fait apparaître les produits de radiolyse que nous attendions (tableau XXVI-21.) :

- acide acétique, N° 1,
- diester mixte, N° 2,
- 1-monoacétate, N° 3,
- 1,2-propanediol, N° 4,
- 2-monoformiate, N° 5.

FIGURE XXIX-40.:Chromatogrammes typiques de solutions chloroformiques de POP autoxydé; assignations des pics ; t_c=115°C.



On observe en outre que sur le pic N° 2 relatif au diester mixte apparaît un bossage qui, d'après le temps de rétention, est attribuable au diformiate, et que le pic N° 3 relatif au 1-monoacétate se déforme au fur et à mesure de l'apparition d'un produit qui, toujours d'après le temps de rétention, est le 1-monoformiate ; le pic N° 5 est difficile à étudier pour les raisons déjà mentionnées.

Rappelons que par détection catharomètrique nous avons pu mettre en évidence la formation d'acide formique.

o———O-O———o

A l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, nous avons pu mettre en évidence la formation de produits légers au cours de la dégradation oxydante du polyxoypropylène.

Parmi ceux-ci figurent tous les produits légers prévus par la généralisation au POP du schéma réactionnel et des résultats expérimentaux obtenus par C. DECKER dans son étude de la dégradation oxydante du POE.

Cependant, deux produits sont excédentaires et ne peuvent être expliqués par le schéma réactionnel transposé au POP ; il reste donc à en rechercher l'origine.

D'autre part, il est nécessaire de poursuivre notre vérification en déterminant :

- l'allure que présentent les courbes d'accumulation des produits légers caractérisés,

- la forme des lois cinétiques qui relient : vitesses initiales d'accumulation et débit de dose absorbée.

Cette recherche fait l'objet des 2 prochains chapitres.

o———O-O———o

CHAPITRE DIXIEME

oOoOoOoOoOoOo

COURBES D'ACCUMULATION DES PRODUITS LEGERS DE LA DEGRADATION OXYDANTE DU POLYOXYPROPYLENE.

oOoOoOoOoOoOo

La courbe d'accumulation d'un produit de radiolyse n'est significative que dans la mesure où ce produit ne peut être soumis,

- ni à des réactions parasites, s'il est primaire,

- ni résulter de réactions parasites portant sur un produit primaire.

Dans les cas contraires, les conclusions de l'étude mathématique générale (§ XIV. et § XV.) ont montré que seule la confrontation des courbes d'accumulation de la totalité des produits de la radiolyse, pouvant réagir entre eux, peut permettre de classer ces produits en produits primaires ou parasites.

XXX. Courbes d'accumulation du formaldéhyde libre et de l'acétaldéhyde :

Les paramètres cinétiques du milieu réactionnel sous irradiation résultant de la dégradation oxydante du POP, par amorçage radiochimique en solution chloroformique diluée, restent les mêmes que dans le cas du POE ; nous pouvons dores et déjà étendre les résultats de l'étude mathématique des réactions parasites du formaldéhyde, au cas des solutions chloroformiques de POP autoxydé.

On peut prévoir notamment qu'une partie importante (environ 80 %) du formaldéhyde formé est combinée avec les fonctions alcool et les hydroperoxydes des solutions chloroformiques irradiées.

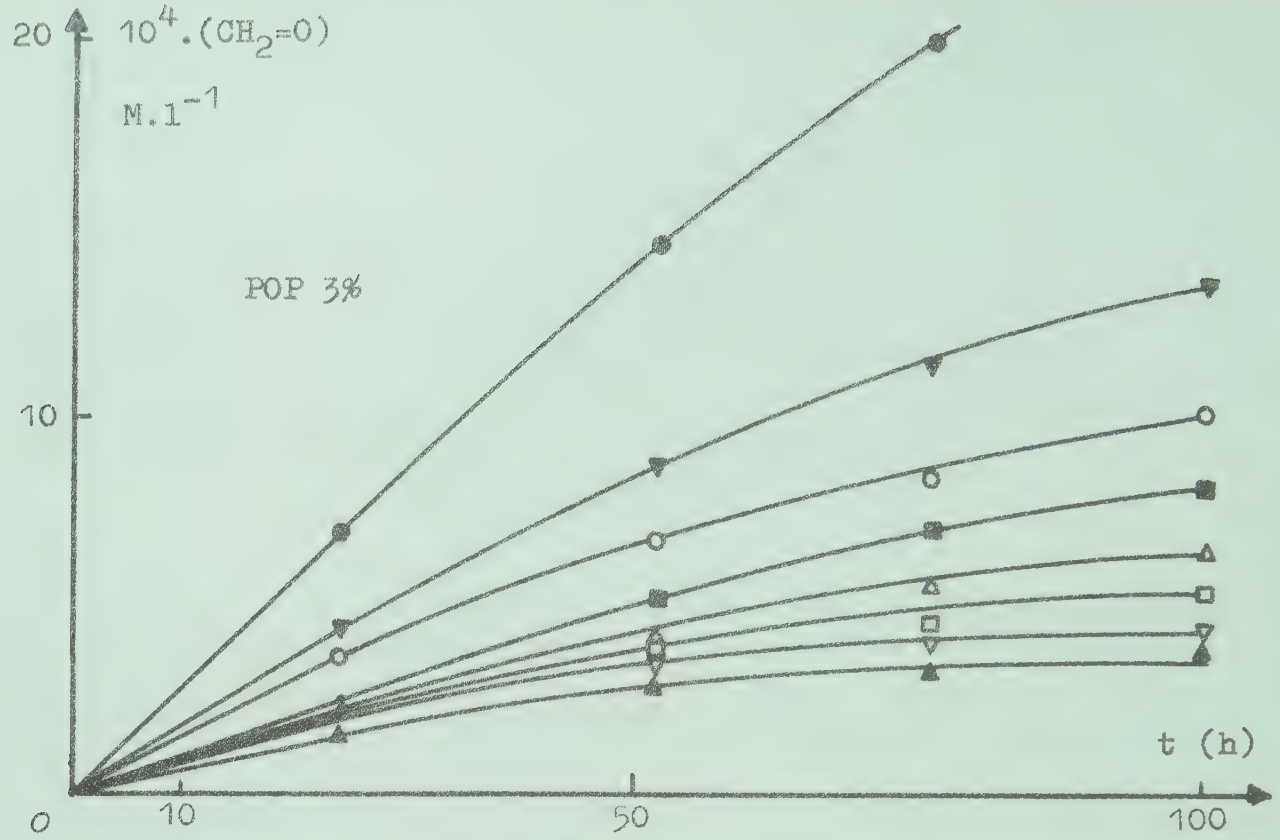


FIGURE XXX-41.:Courbes d'accumulation du formaldéhyde libre à différents débits de dose (voir tableau XXX-22.).

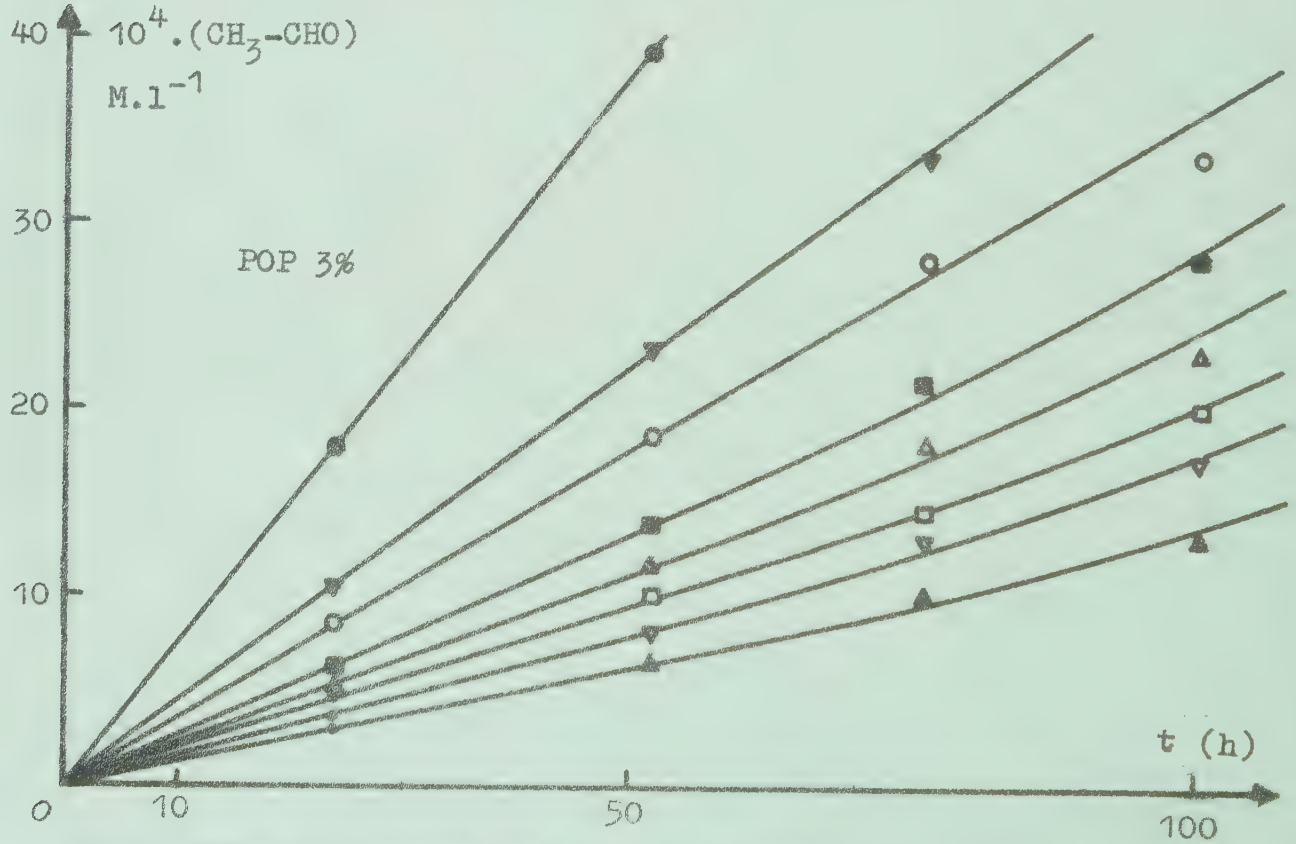


FIGURE XXX-42.:Courbes d'accumulation de l'acétaldéhyde à différents débits de dose (voir tableau XXX-23.).

Les quelques essais que nous avons pu réaliser avec l'acide chromotropique corroborent qualitativement cette affirmation (§ XXIII.).

Nous avons dosé simultanément le formaldéhyde libre et l'acétaldéhyde, à partir des chromatogrammes obtenus dans les conditions opératoires déjà définies (§ X.). Les pics correspondant aux deux produits étant particulièrement fins, nous avons utilisé la hauteur de ces pics comme paramètre quantitatif.

Les courbes d'accumulation, représentées sur la figure XXX-41 pour le formaldéhyde libre et sur la figure XXX-42 pour l'acétaldéhyde, ont été tracées à partir de points expérimentaux obtenus pour des solutions chloroformiques à 3 % en POP, soumises à des débits de dose absorbée compris entre 107 rad.mn^{-1} et 7,5 rad.mn^{-1}, sur un laps de temps approximatif de 100 heures.

Nous retiendrons que les courbes d'accumulation du formaldéhyde libre présente une allure tout-à-fait semblable à celles obtenues dans le cas du POE (voir figure III-1.), ce qui est en accord avec l'intervention de réactions parasites de consommation (voir figure XVI-30.). L'acétaldéhyde ne présente pas ce type de perturbation.

A partir de chacune de ces courbes d'accumulation, nous avons déterminé, par extrapolation à l'origine, les vitesses initiales d'accumulation Vo que nous avons porté dans le tableau XXX-22. pour le formaldéhyde libre et dans le tableau XXX-23. pour l'acétaldéhyde.

Ces tableaux comportent en outre les éléments nécessaires à l'établissement des lois cinétiques de la formation de ces deux produits.

$I_{(rad.mn^{-1})}$	107	47,5	30,5	21,0	15,5	12,0	9,0	7,5
10^6. Vo $(M.l^{-1}.h^{-1})$	28,8	18,3	15,4	10,6	9,6	9,0	8,3	6,3
10^7. Vo/I	2,69	3,85	5,04	5,05	6,19	7,50	9,22	8,40
$I^{-1/2}$	0,097	0,145	0,181	0,218	0,254	0,289	0,333	0,365

TABLEAU XXX-22. : Résultats cinétiques pour le formaldéhyde libre.

10^6. Vo $(M.l^{-1}.h^{-1})$	75,4	44,6	35,8	26,6	22,2	19,6	16,0	13,7
10^7. Vo/I	7,05	9,38	11,7	12,7	14,3	16,3	17,8	18,3

TABLEAU XXX-23. : Résultats cinétiques pour l'acétaldéhyde.

D'ores et déjà on peut noter que l'accumulation en acétaldéhyde est importante, même si l'on tient compte du fait que le formaldéhyde libre ne représente qu'environ 20 % du formaldéhyde formé.

Ce point, qui est relié à la réactivité relative des atomes d'hydrogène portés respectivement par les atomes de carbone secondaire et les atomes de carbone tertiaire (tableau XXVI-21.), sera discuté ultérieurement.

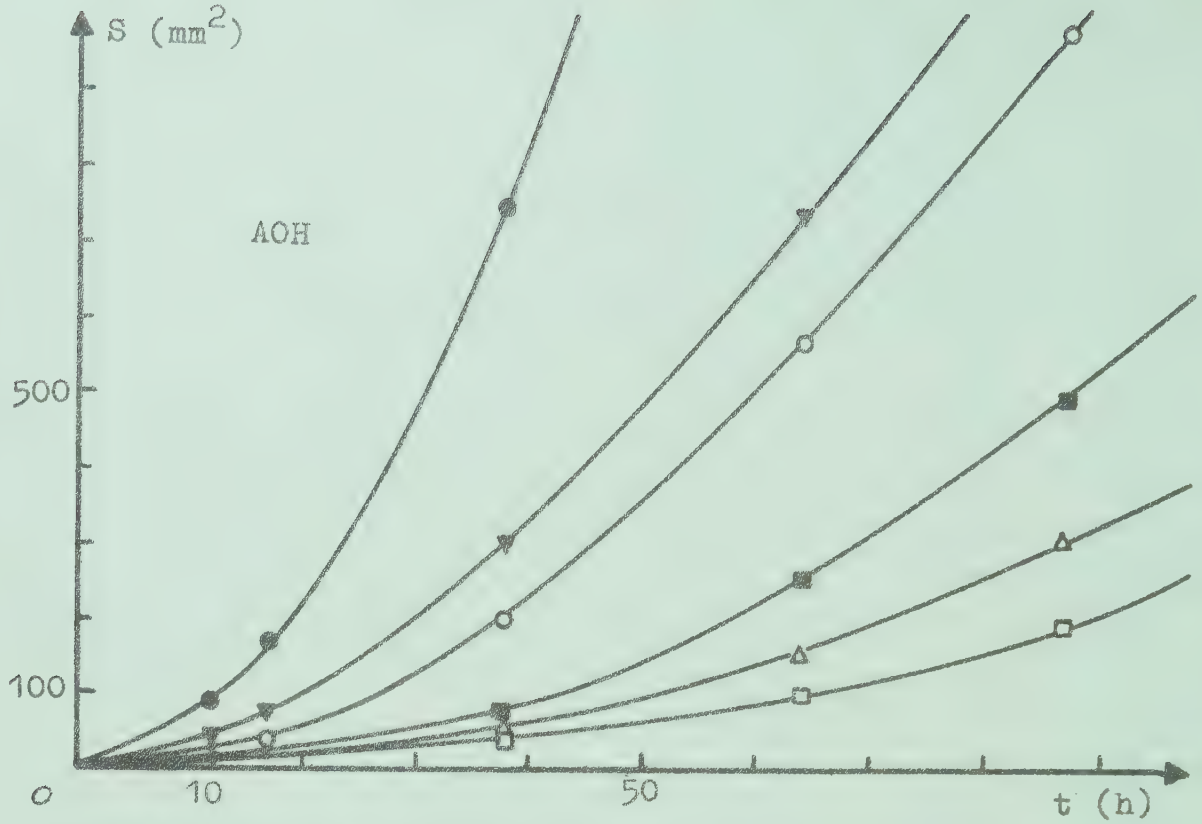


FIGURE XXXI-43.:Courbes d'accumulation de l'acide acétique à différents débits de dose (voir tableau XXXI-24.); POP 3%.

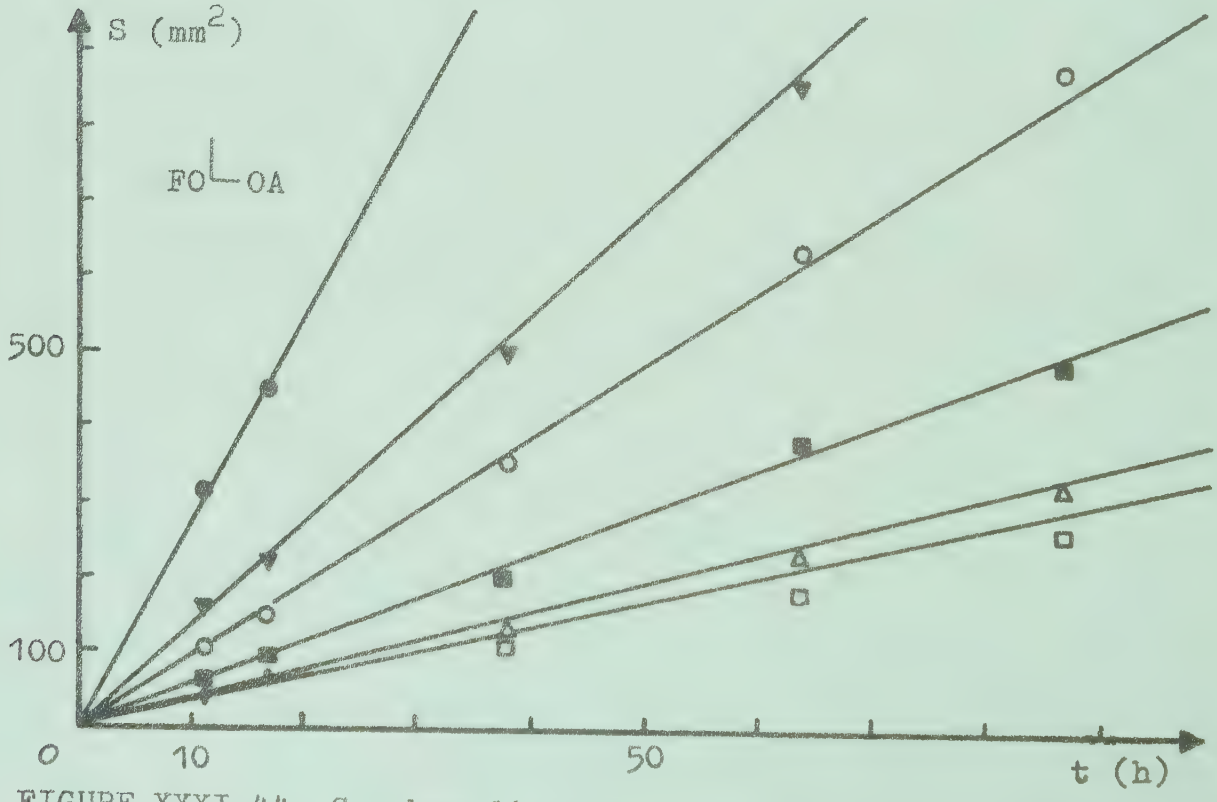


FIGURE XXXI-44.:Courbes d'accumulation du diester mixte à différents débits de dose (voir tableau XXXI-25.); POP 3%.

XXXI. Courbes d'accumulation de l'acide acétique, du diester mixte, du 1-monoacétate, du 1,2-propanediol et du 2-monoformiate :

Les conditions de séparation de ces produits, éllaborées dans le CHAPITRE NEUVIEME, nous ont permis d'étudier correctement la période initiale de la dégradation oxydante du POP.

Dans cette période, les pics ne se chevauchent pas (figure XXIX-40.) et les chromatogrammes ne comportent encore que 5 pics que nous avons attribué respectivement :

- à l'acide acétique,

- au diester mixte, 1-acétate-2-formiate du 1,2-propanediol,

- au 1-monoacétate,

- au 1,2-propanediol,

- au 2-monoformiate.

Dans ces conditions, nous avons déterminé à l'aide d'un planimètre la surface S (mm^2) des différents pics obtenus pour des solutions chloroformiques de POP à 3 %, soumises à des débits de dose absorbée I compris entre 107 $rad.mn^{-1}$ et 7,5 $rad.mn^{-1}$, sur un laps de temps approximatif de 100 heures.

A partir de ces courbes d'accumulation nous avons déterminé pour chaque produit: $(dS/dt)o$, ($mm^2.h^{-1}$), qui est proportionnel à la valeur initiale de la vitesse d'accumulation Vo :

$$(dS/dt)o = k.Vo \quad ,$$

ainsi que $(dS/dt)o/I$ qui présente le même intérêt que Vo/I dans la recherche des lois cinétiques :

$$Vo = \alpha . I + \beta . I^{1/2} \quad (\S\ I\text{-}1.)$$

$$(dS/dt)o = k.\alpha . I + k.\beta . I^{1/2}$$

Ces deux valeurs ont été portées dans le tableau correspondant à chaque produit étudié.

XXXI-1. Courbes d'accumulation de l'acide acétique ; m_r = 200 mm :

On observe sur la figure XXXI-43. que les courbes d'accumulation de l'acide acétique, à différents débits de dose, présentent des vitesses initiales non nulles et que très rapidement le processus d'accumulation s'accélère.

Ceci peut indiquer qu'à un mécanisme de formation primaire de l'acide acétique se superpose un mécanisme de formation parasite.

I, $(rad.mn^{-1})$	107	47,5	30,5	15,5	9,0	7,5
$(dS/dt)o$, $(mm^2.h^{-1})$	7,50	3,25	2,20	1,25	0,75	0,65
$10^2.(dS/dt)o/I$	7,01	6,84	7,21	8,06	8,33	8,67
$I^{-1/2}$	0,097	0,145	0,181	0,254	0,333	0,365

TABLEAU XXXI-24. : Résultats cinétiques pour l'acide acétique.

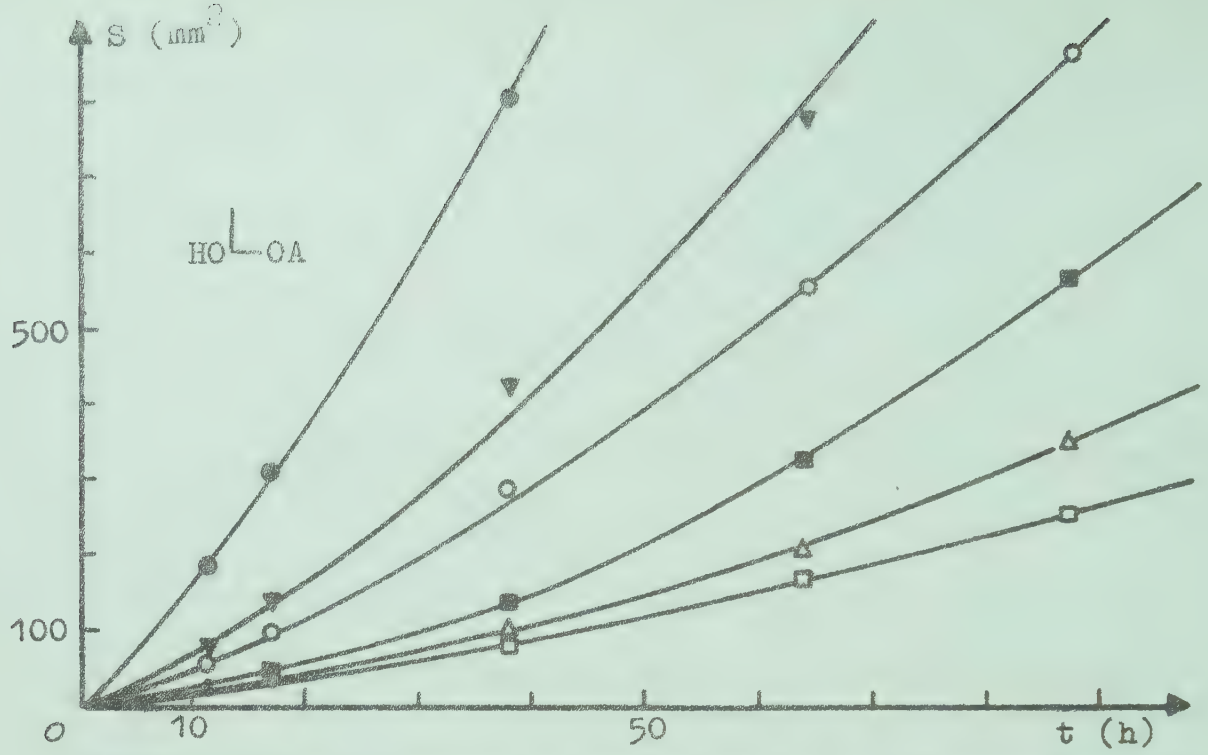


FIGURE XXXI-45.:Courbes d'accumulation du 1-monoacétate à différents débits de dose (voir tableau XXXI-26.); POP 3%.

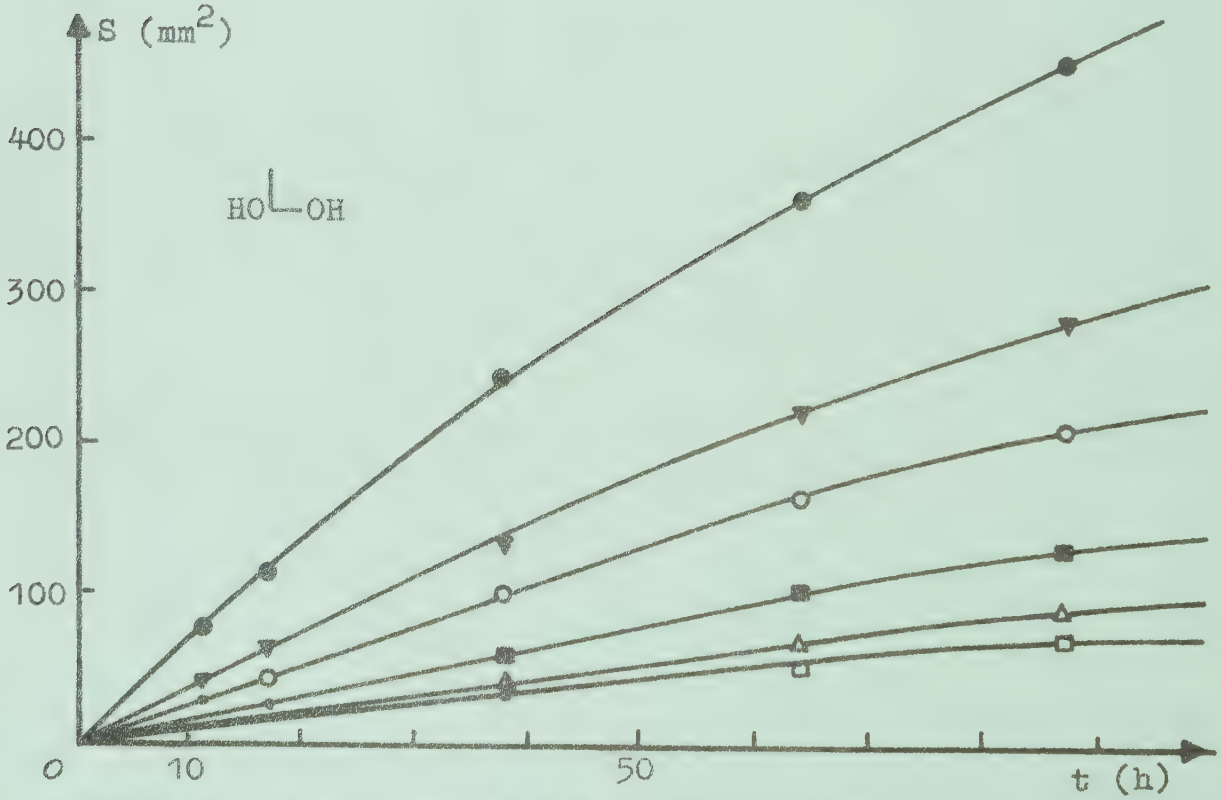


FIGURE XXXI-46.:Courbes d'accumulation du 1,2-propanediol à différents débits de dose (voir tableau XXXI-27.); POP 3%.

XXXI-2. Courbes d'accumulation du diester mixte ; m_r = 245 mm :

On observe sur la figure XXXI-44. que les courbes d'accumulation du diester mixte sont linéaires.

Dans la partie mathématique de ce mémoire, nous avons souligné qu'une telle allure de courbe d'accumulation n'implique pas obligatoirement que le produit soit primaire, et ce d'autant plus que dans le cas présent toute une série de réactions parasites est envisageable (§ XXIX.).

I, ($rad.mn^{-1}$)	107	47,5	30,5	15,5	9,0	7,5
$(dS/dt)o$, ($mm^2.h^{-1}$)	27,4	13,6	9,7	5,7	3,8	3,3
$10.(dS/dt)o/I$	2,56	2,86	3,18	3,68	4,22	4,40

TABLEAU XXXI-25. : Résultats cinétiques pour le diester mixte.

D'ores et déjà nous pouvons remarquer que l'ordre de grandeur des vitesses initiales d'accumulation en diester mixte est beaucoup plus grand (x 100) que celui de l'acide acétique, même si l'on tient compte d'une variation de la sensibilité de la détection par ionisation de flamme.

Ce fait, qui est aussi observable en comparant les vitesses initiales d'accumulation du diester mixte avec celles des autres produits étudiés, est à rapprocher des grandes quantités relatives de diformiate de glycol que C. DECKER a trouvé dans les solutions aqueuses de POE autoxydé.

XXXI-3. Courbes d'accumulation du 1-monoacétate ; m_r = 350 mm :

Nous avons déjà fait observer qu'au cours de la radiolyse le pic simple correspondant au 1-monoacétate se déforme du fait de l'apparition du 1-monoformiate à m_r = 335 mm.

Ces deux pics ne pouvant être séparés dans nos conditions opératoires, nous avons été obligés de déterminer la surface totale du pic de composition obtenu ; ce sont les valeurs de cette surface que nous avons porté sur la figure XXXI-45..

Toutefois, la variation du temps de rétention du pic 1-monoacétate, est inobservable dans la période initiale de l'irradiation ; on peut en déduire que la participation du 1-monoformiate est alors négligeable. Dans ces conditions les valeurs de $(dS/dt)_o$ indiquée dans le tableau XXXI-26. sont bien celles de l'accumulation du 1-monoacétate.

Au-delà de la période initiale, l'accélération visible sur les courbes peut être due à la contribution croissante du 1-monoformiate.

I , (rad.mn^{-1})	107	47,5	30,5	15,5	9,0	7,5
$(dS/dt)_o$, (mm^2.h^{-1})	13,4	7,00	4,60	2,90	2,00	1,70
$10.(dS/dt)_o/I$	1,25	1,47	1,51	1,87	2,22	2,26

TABLEAU XXXI-26. : Résultats cinétiques pour le 1-monoacétate.

XXXI-4. Courbes d'accumulation du 1,2-propanediol ; m_r = 380 mm :

L'examen de la figure XXXI-46. montre qu'il existe un processus de consommation de ce produit de la dégradation oxydante :

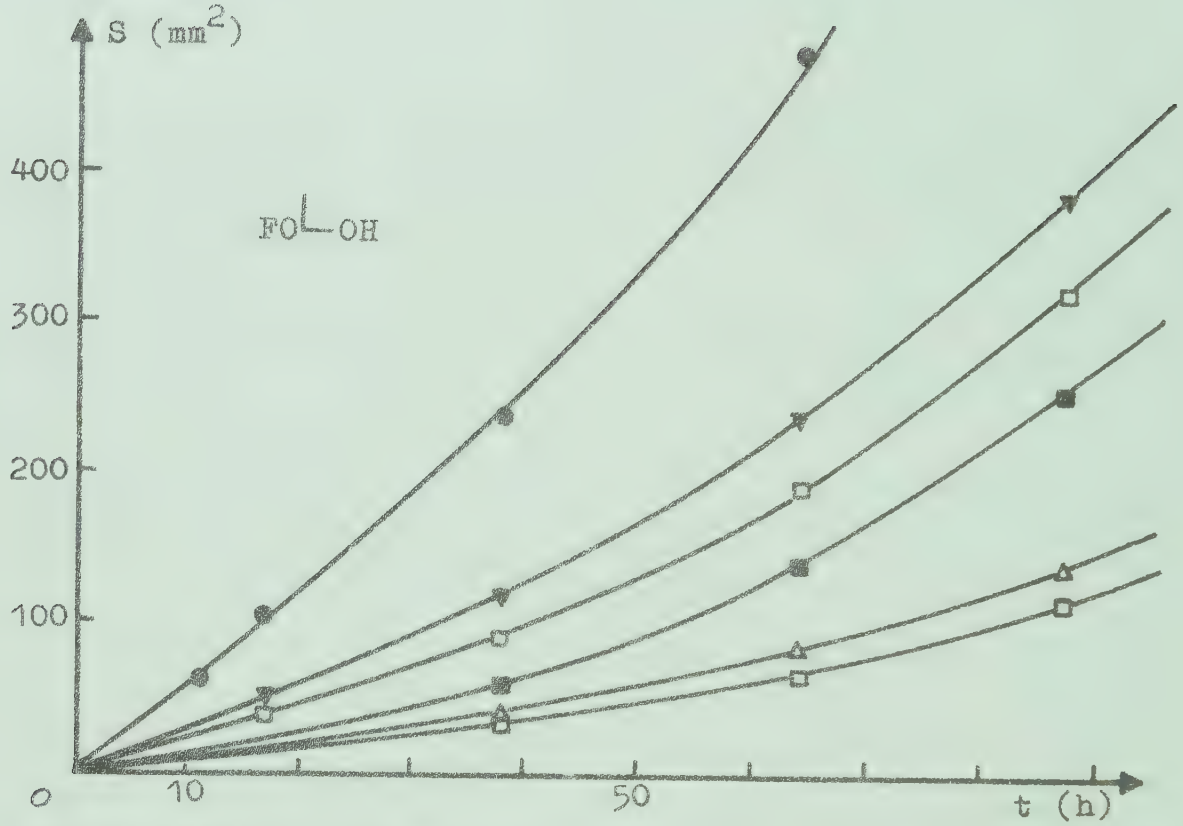


FIGURE XXXI-47.:Courbes d'accumulation du 2-monoformiate à différents débits de dose (voir tableau XXXI-28.); POP 3%.

I, (rad.mn^{-1})	107	47,5	30,5	15,5	9,0	7,5
(dS/dt)o , (mm^2.h^{-1})	7,00	3,75	2,60	1,55	1,10	0,90
10^2.(dS/dt)o/I	6,55	7,87	8,52	10,0	11,9	12,0

TABLEAU XXXI-27. : Résultats cinétiques pour le 1,2-propanediol

Le 1,2-propanediol apparaît comme un produit à faible vitesse d'accumulation.

XXXI-5. Courbes d'accumulation du 2-monoformiate ; m_r = 435 mm :

Le pic chromatographique du 2-monoformiate étant mal défini dans les conditions opératoires utilisées, l'étude des courbes d'accumulation de ce produit ne peut pas être précise.

Néanmoins, on observe nettement sur les courbes de la figure XXXI-47. que les vitesses initiales ne sont pas nulles et qu'elles croissent rapidement, ce qui permet supposer qu'un processus de formation parasite se superpose au mécanisme de formation primaire de ce produit.

I, (rad.mn^{-1})	107	47,5	30,5	15,5	9,0	7,5
(dS/dt)o , (mm^2.h^{-1})	5,70	3,00	2,40	1,40	1,05	0,90
10^2. (dS/dt)o/I	5,33	6,31	7,84	9,05	11,7	12,0

TABLEAU XXXI-28. : Résultats cinétiques pour le 2-monoformiate

XXXI-6. Confrontation des courbes d'accumulation :

Il serait intéressant d'étudier mathématiquement le milieu réactionnel contitué par les produits légers étudiés dans ce paragraphe, comme nous l'avons fait pour celui qui est constitué par le formaldéhyde, les fonctions alcool et les hydroperoxydes ; la complexité du système réactionnel à considérer nous a interdit d'entreprendre cette étude dans le cadre de ce travail.

Cependant, au contraire des réaction d'addition du formaldéhyde, les réactions d'estérification sont connues pour être lentes hors catalyse : les perturbations qui en découlent doivent être beaucoup plus faibles. C'est pourquoi nous avons recherché l'origine du diformiate et du 1-monoformiate :

- dans des réactions parasites d'estérification du 2-monoformiate et du 1,2-propanediol, respectivement, par l'acide formique,

- dans des réactions parasites de déplacement de l'acide acétique du diester mixte et du 1-monoformiate, respectivement, par l'acide formique.

Cette hypothèse est étayée par l'étude préliminaire que nous avons réalisé sur l'estérification du 1,2-propanediol par l'acide acétique et l'acide formique (§ XXIX.) en solution chloroformique. Elle est vérifiée par l'examen comparé des figures XXXI-43., -44., 45., -46. et -47. qui montrent essentiellement :

- que la vitesse d'accumulation du 1,2-propanediol décroît au cours de l'irradiation (consommation parasite),

- que la vitesse d'accumulation de l'acide acétique croît au cours de l'irradiation (déplacement de ses esters).

L'évolution des autres courbes d'accumulation est compatible avec cette hypothèse.

oOoOoOoOoOoOoOo

La deuxième étape de la vérification du schéma réactionnel transposé au POP nous a permis de différencier en produits primaires et produits parasites les produits légers identifiés dans le CHAPITRE NEUVIEME.

Sur le plan qualitatif la vérification est positive puisque, tous les produits que nous attendions de la transposition se conduisent comme des produits primaires de la dégradation oxydante, tandis que ceux qui étaient excédentaires n'en sont que des produits parasites.

oOoOoOoOoOoOo

CHAPITRE ONZIEME

LOIS CINETIQUES DE LA FORMATION DES PRODUITS LEGERS PRIMAIRES

Nous avons déjà montré (§ I-1. et § XXV.) que l'existence d'un mécanisme de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle PO_2°, avec terminaison des chaînes de la dégradation oxydante par réaction bimoléculaire entre les radicaux alcoxyle PO° ainsi libérés, impliquait que les relations entre : vitesse initiale de formation Vo et débit de dose absorbée I, soient, pour tous les produits légers que nous avons identifié, de la forme :

$$Vo = \alpha . I + \beta . I^{1/2}$$

$$(ou \quad (dS/dt)_o = k\alpha . I + k.\beta . I^{1/2})$$

Nous avons procédé à cette dernière vérification en portant Vo/I (ou (dS/dt)o/I) en fonction de $I^{-1/2}$, sur un graphique. Si cette loi est effectivement suivie, on doit obtenir pour chaque produit une droite dont l'ordonnée à l'origine est α (ou k.α) et la pente β (ou k.β).

XXXII. Lois cinétiques du formaldéhyde libre et de l'acétaldéhyde :

A partir des résultats cinétiques, portés dans les tableaux XXX-22. pour le formaldéhyde libre et XXX-23. pour l'acétaldéhyde, nous avons tracé les figures XXXII-47. et XXXII-48..

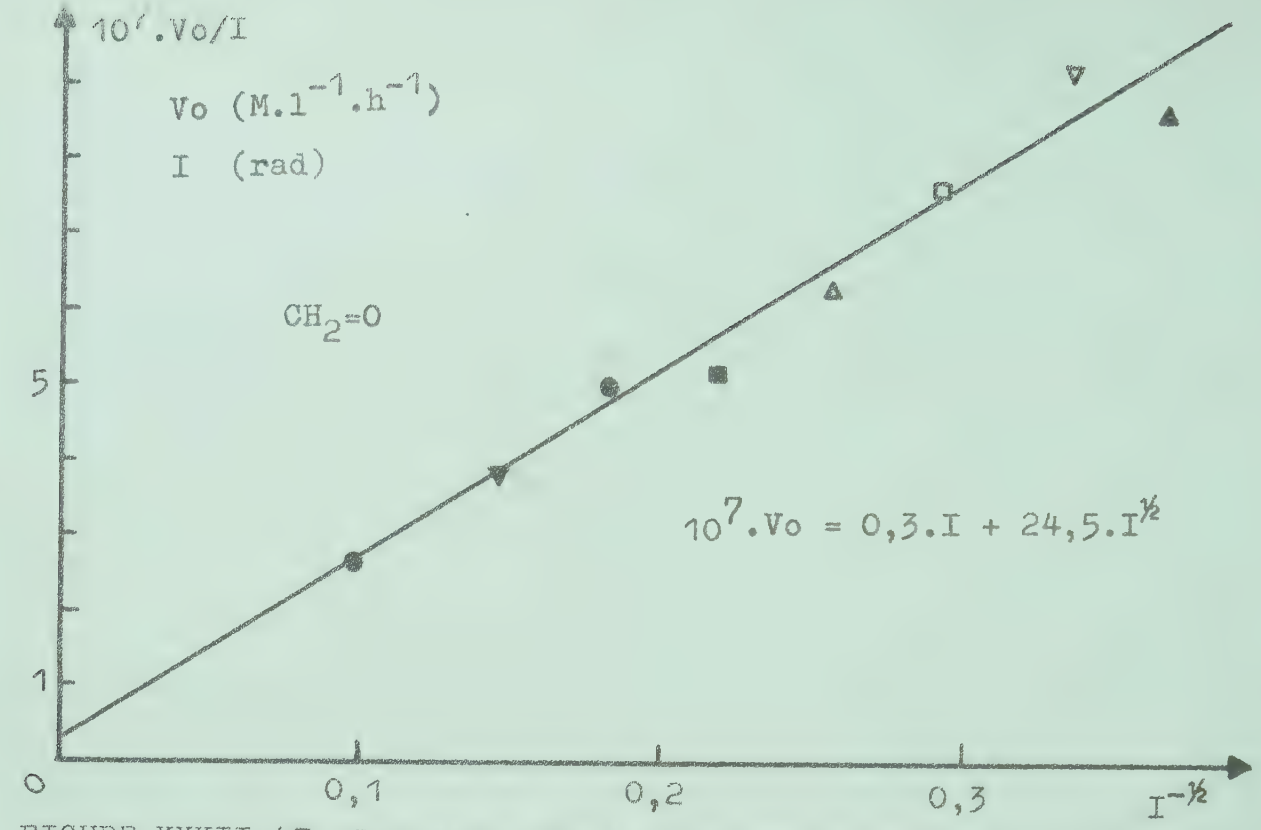


FIGURE XXXII-47.:Recherche de la loi cinétique de l'accumulation du formaldéhyde libre en fonction du débit de dose absorbée I .

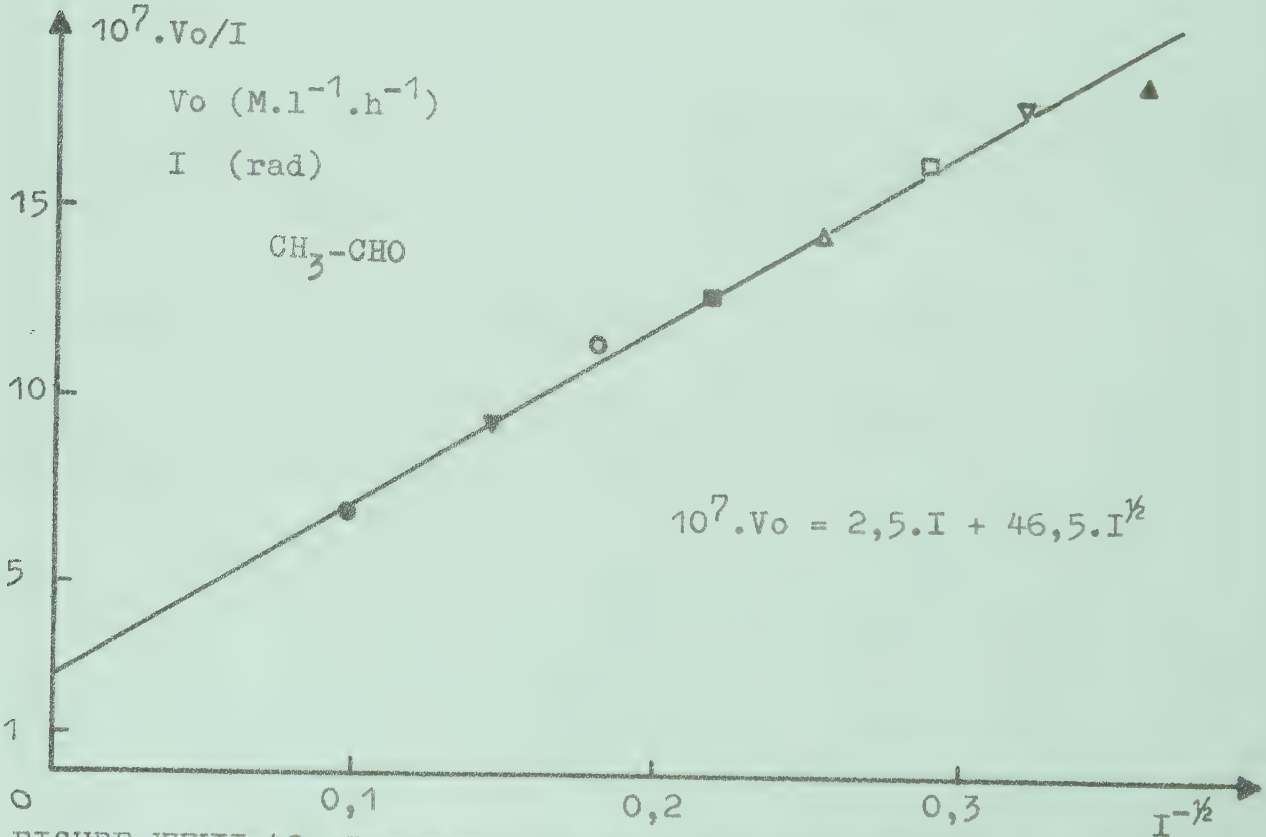


FIGURE XXXII-48.:Recherche de la loi cinétique de la formation de l'acétaldéhyde en fonction du débit de dose absorbée I.

On obtient ainsi :

- pour le formaldéhyde libre (environ 20 % du formaldéhyde total) :

$$\alpha = 0,3.10^{-7}$$

$$\beta = 24,5.10^{-7}$$

- pour le formaldéhyde total (à titre indicatif) :

$$\alpha = 1,5.10^{-7}$$

$$\beta = 122,5.10^{-7}$$

- pour l'acétaldéhyde :

$$\alpha = 2,5.10^{-7}$$

$$\beta = 46,5.10^{-7}$$

Le formaldéhyde est un des produits spécifiques de l'attaque par arrachement d'atome d'hydrogène aux atomes de carbone tertiaire C_{III} de la chaîne oxycarbonée du POP ; l'acétaldéhyde aux atomes de carbone secondaire C_{II} (tableau XXVI-21.).

Une attaque au hasard devrait conduire à :

$$\alpha \text{ formaldéhyde total} = 1/2.\alpha \text{ acétaldéhyde}$$

$$\beta \text{ formaldéhyde total} = 1/2.\beta \text{ acétaldéhyde}$$

les atomes de carbone C_{III} ne comportant qu'un seul atome d'hydrogène et les atomes de carbone C_{II} en comportant deux.

En comparant les valeur de α et de β expérimentales, on constate que ces proportions ne sont pas respectées, l'attaque portant sur l'atome d'hydrogène du carbone C_{III} étant privilègiée, au stade de la propagation par les PO° notamment (§ I-1.).

XXXIII. Lois cinétiques de l'acide acétique, du diester mixte, du 1-monoacétate, du 1,2-propanediol et du 2-monoformiate :

Les figures relatives à tous ces produits ont été regroupées ; les résultats cinétiques, issus du tableau correspondant à chacun d'eux, permettent de tracer des droites :

- acide acétique, figure XXXIII-49. :

$k_1 . \alpha = 0,06$

$k_1 . \beta = 0,07$

- diester mixte, figure XXXIII-50. :

$k_2 . \alpha = 0,19$

$k_2 . \beta = 0,71$

- 1-monoacétate, figure XXXIII-51. :

$k_3 . \alpha = 0,08$

$k_3 . \beta = 0,63$

- 1,2-propanediol, figure XXXIII-52. :

$k_4 . \alpha = 0,05$

$k_4 . \beta = 0,20$

- 2-monoformiate, figure XXXIII-53. :

$k_5 . \alpha = 0,03$

$k_5 . \beta = 0,25$

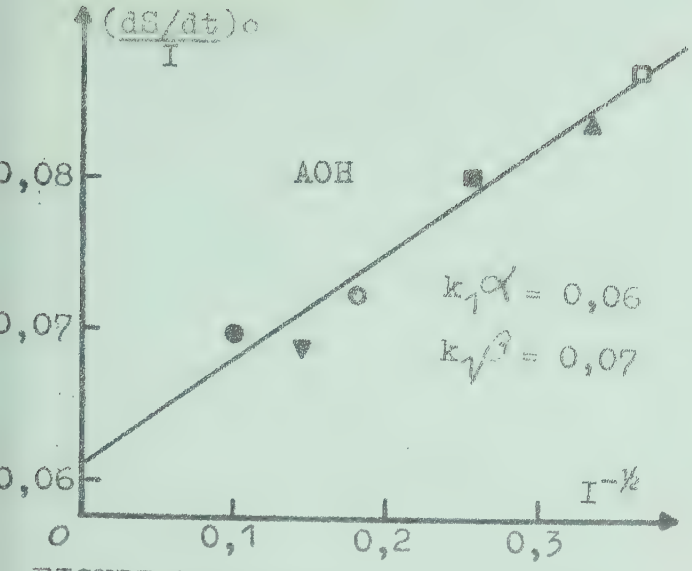


FIGURE XXXIII-49.:Acide acétique.

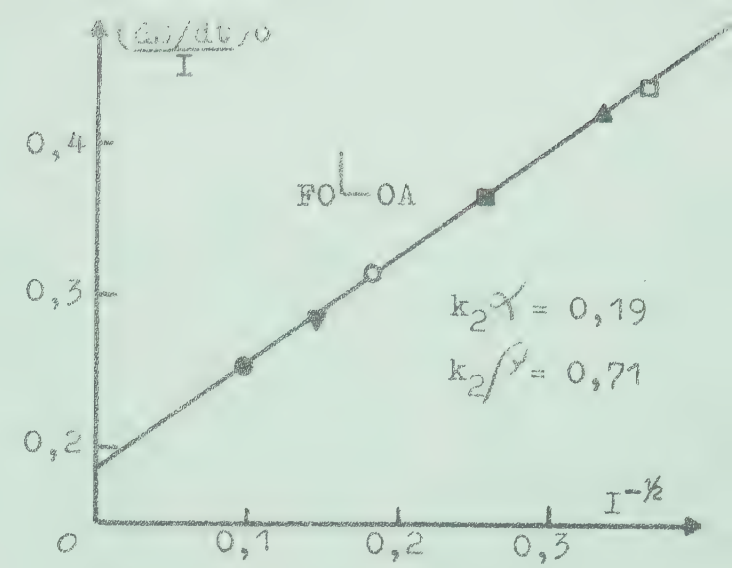
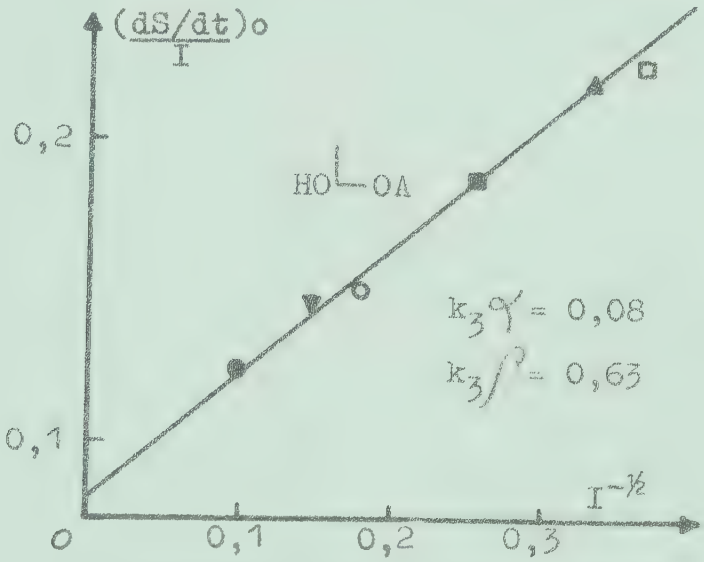


FIGURE XXXIII-50.:Diester mixte.

S (mm^2)

t (h)

I (rad)



RECHERCHE DES LOIS CINETIQUES

FIGURE XXXIII-51.:1-monoacétate.

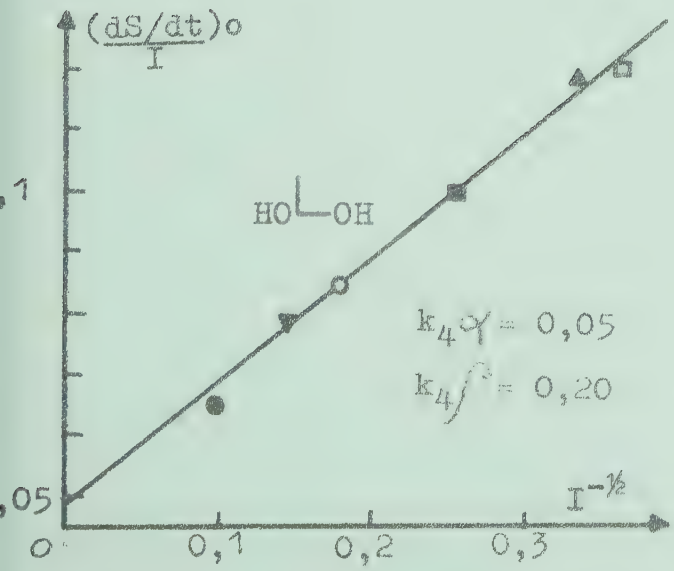


FIGURE XXXIII-52.:1,2-propanediol.

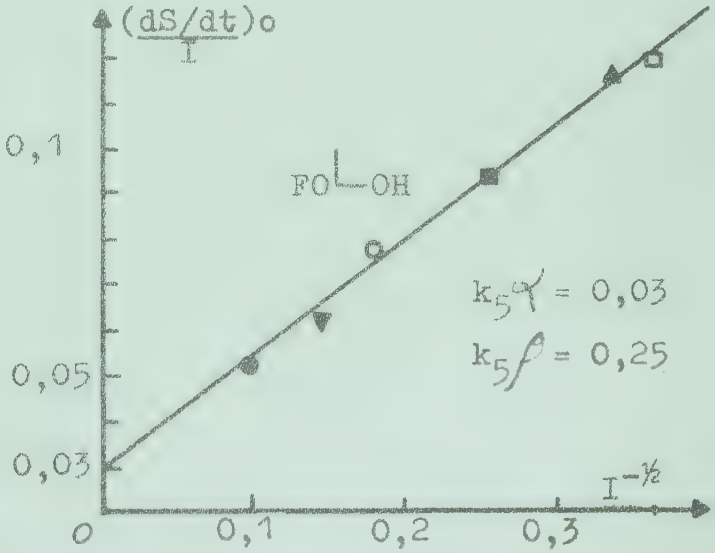


FIGURE XXXIII-53.:2-monoformiate.

Ces droites permettent donc toutes de caractériser des lois cinétiques de la forme prévue :

$$(dS/dt)o = k.\alpha.I + k.\beta.I^{1/2}$$

Dans ces conditions, il est légitime de transposer intégralement au POP le schéma réactionnel du POE (§ XXV.).

Notons que la différence constatée entre les vitesses d'accumulation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde se retrouve entre les vitesses d'accumulation du 1-monoacétate et du 2-monoformiate, qui sont, eux aussi, spécifiques de l'attaque de l'hydrogène d'un carbone C_{III} et de l'hydrogène d'un carbone C_{II}, respectivement.

CONCLUSION GENERALE

----oooOOoOOooo----

Dans la PREMIERE PARTIE de ce mémoire, nous avons montré que le mécanisme de la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyle selon l'état de transition hexagonal, proposé par C.CROUZET et C. DECKER pour rendre compte de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène par amorçage radiochimique en solutions aqueuses diluées, peut être généralisé aux solutions chloroformiques.

Dans la DEUXIEME PARTIE, nous avons étendu cette généralisation à un autre polyoxyalkylène, en soumettant du polyoxypropylène aux mêmes conditions de dégradation oxydante, en solutions chloroformiques.

Contrairement au cas du polyoxyéthylène, le motif élémentaire du polyoxypropylène interdit dès l'abord tout traitement cinétique global de la dégradation oxydante du polymère. Cependant, l'identification, l'étude cinétique des produits légers de la dégradation oxydante du polyoxypropylène et la comparaison de ces résultats expérimentaux avec la nature et les lois cinétiques de formation des produits légers que l'on pouvait attendre de la transposition au polyoxypropylène du schéma réactionnel de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène, nous a permis d'aboutir à une conclusion positive.

L'ensemble de ces résultats permet de penser que le schéma réactionnel utilisé est très général : il doit permettre de rendre compte de la dégradation oxydante des polyoxyalkylènes par amorçage radiochimique en solutions diluées.

----oooOOoOOooo----

BIBLIOGRAPHIE

1) F. GUGUMUS - Thèse 1965, Strasbourg.

F. GUGUMUS, J. MARCHAL - International Symposium on Macromolecular Chemistry-IUPAC Prague 1965, preprint n° A200
- J.Polym.Sci., 16 C, 3963, (1968).

2) L.A. DUDINA, L.V. KARMILOVA, N.S. ENIKOLOPYAN - Doklady Akad. nauk.SSSR, 150, 309, (1963).

L.A. DUDINA, L.V. KARMILOVA, E.N. TRYAPITZSYNA, N.S.ENIKOLOPYAN J.Polymer.Sci., C, 5, 2277, (1967).

3) C.E. BRICKER, H.R. JOHNSON -Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 400,(1945).

4) C.CROUZET, - Thèse 1966, Strasbourg.

C. CROUZET, J. MARCHAL - Internationl Symposium on Macromolecular Chemistry-IUPAC Prague 1965, preprint n° A201.

5) C. DECKER - Thèse 1967, Strasbourg.

6) H. POBINER - Anal. Chem., 33, 1423, (1961).

7) S.A. SCHOU - J. Chim. Phys., 26, 69, (1929).

8) J.F. WALKER - J.A.C.S., 55, 2821, (1933).

9) H.G. JOHNSON, E.L. PIRET - Ind. Eng. Chem., 40, 743, (1948).

10) J.F. WALKER -"Formaldehyde", Reihold Publishing Corporation,(1964).

11) F. AUERBACH, H. BARSCHALL - Arb. Kaiserl. Gesundheitsant., 22, 584, (1905)..

12) S. BEZZI, A. ILICETO -Chim.Ind.(Milan), 33, 212, (1951).

S. BEZZI, N.DALLAPORTA, G. GIACOMETTI, A. ILICETO -Gazz.Chim. Ital. 81, 915, (1951).

13) P.SKELL, H. SUHR - Chem. Ber., 94, 3317, (1961).

14) Y.IHASHI, K.SARVA, S.MORITA - Kogyo Kaguku Zasshi, 68, 1427, (1965).

15) K. MOEDRITZER, J.R. Van WAZER -J. Phys. Chem., 70, 2025, (1966).

16) M. HELLIN, J. DELMAU, F. COUSSEMANT - Bull. Soc.Chim., 3355, (1967).

17) M. WADANO, C. TROGUS, K.HESS - Ber., 67, 174, (1934).

18) P. GREENZAID, Z. RAPPOPORT, D. SAMUEL -T.F.S., 63, 2131, (1967).

19) R.BIEBER, G.TRUMPLER -Helv.Chim.Acta, 30, 1860, (1947).

20) L.C. GRUEN, P.T.Mac TIGUE - J.Chem.Soc., 5217, (1963).

21) R.P. BELL - Advan.Phys.Org.Chem., 4, 1, (1966).

22) M.W.HALL, E.L.PIRET - Ind.Eng.Chem., 41, 1277, (1949).

23) A. ILICETO -Gazz.Chim.Ital., 84, 536, (1954).

24) N.LANDQUIST -Acta Chem. Scand., 9, 867, (1955).

25) P.VALENTA - Coll.Czechoslav.Chem.Commun., 25, 853, (1960).

26) R. BIEBER, G. TRUMPLER - Helv.Chim.Acta, 30, 706, (1947).

27) K.VESELY, R. BRDICKA -Coll.Czechoslav.Chem.Commun., 12, 313, (1947).

28) R. BRDICKA, K.VESELY - Coll.Trav.Czechoslav.Chim., 12, 212, (1947).

R. BRDICKA - Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 59, 787, (1955).

29) R. BRDICKA - "Advances in Polarography", Pergamon Press, (1960).

30) P. Le HENAFF - C.R., 256, 1752, (1963).

P. Le HENAFF - Bull. Soc. Chim., 4687, (1968).

31) R.P. BELL , P.G.EVANS - Proc.Roy.Soc. (London), A, 291, 297 (1966).

32) P. GREENZAID, Z.LUZ, D.SAMUEL - J.A.C.S., 89, 756, (1967).

33) P. Le HENAFF - C.R., 262, 1667, (1966).

34) C.F.WURSTER, L.J. DURHAM, H.S.MOSHER - J.A.C.S., 80, 327, (1958).

35) L.J. DURHAM, C.F.WURSTER, H.S.MOSHER -J.A.C.S., 80, 332, (1958).

36) L.J. DURHAM, H.S. MOSHER - J.A.C.S., 82, 4537, (1960).

37) L.J. DURHAM, H.S. MOSHER - J.A.C.S., 84, 2811, (1962).

38) P.L. KOOIJMAN, W.L. GHIJSEN - Rec.Trav.Chim., 66, 205, (1947).

39) F.H. DICKEY, F.F. RUST, W.E.VAUGHAN - J.A.C.S., 71, 1432, (1949).

40) C.S.SATTERFIELD, L.C. CASE - Ind. Eng.Chem., 46, 998, (1954).

41) R. HIATT, C.W. GOULD, F.R. MAYO -J.Org.Chem., 29, 2461, (1964).

42) H. WIELAND, A. WINGLER -Ann., 431, 301, (1923).

43) A. REICHE-Ber., 63, 2642, (1930).

44) B.L.DUNICZ, D.D.PERRIN, ., D.W.G.STYLE - T.F.S., 47, 1210, (1951).

45) K.J. BOMBAUGH, W.C.BULL -Anal.Chem., 34, 1237, (1962).

46) C.C.PRICE, R. SPECTOR, A.L. TUMOLO -J.Polym.Sci., A-1, 5, 407, (1967).

47) C.C.PRICE, M. OSGAN, R.E.HUGHES, C. SHAMBELAN -J.A.C.S., 78, 690, (1956).

48) C.C.PRICE, M. OSGAN - J.A.C.S., 78, 4787, (1956).

49)M.L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX, H. MARK -J. Polym.Sci. 56, 152, (1962).

50) G. ALLEN, C. BOOTH, C. PRICE - Polymer, 7, 167,(1966).

51) C. BOOTH, M.N. JONES, E. POWELL - Nature, 196, 772, (1962).

52) G. ALLEN, C. BOOTH, M.N. JONES - Polymer, 5, 257, (1964).

53) S.L. AGGARWAL, L. MARKER, W.L. KOLLAR, R. GEROCH -Advan. Chem. Ser., 52, 88, (1966).

54) C.C. PRICE, A.L. TUMOLO -J. Polym. Sci., A-1, 5, 175, (1967).

55) A. KAWASAKI, J. FURUKAWA, T. TSURUTA, T.SAEGUSA, G.KAKOGAWA, R. SAKATA - Polymer, 1, 315, (1960).

56) C. BOOTH, C. PRICE - Polymer, 7, 85, (1966).

57) J. FURUKAWA, T. SEAGUSA -"Polymerization of Aldehydes and Oxides" Intersciences Publishers, (1963).

58) S. INOUE, T. TSURUTA, J.FURUKAWA - Makromol. Chem., 53, 215, (1962).

59) T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA, J. FURUKAWA - Makromol.Chem. 55, 230, (1962).

60) R.E. PARKER, N.S. ISAACS - Chem. Rev., 59, 737, (1959).

61) G. GEE, W.C.E. HIGGINSON, P. LEVESLEY, K.J. TAYLOR - J.Chem.Soc. 1338, (1959).

62) G. GEE, W.C.E. HIGGINSON, G.T.MERRALL - J.Chem.Soc., 1345, (1959).

63) D. FALGOUX, M. DEMEURE, J. ENGEL, C. GRANGER - Bull.Soc.Chim., 2516, (1967).

64) R.S. STETZLER, C.F. SMULLIN -Anal.Chem., 34, 194, (1962).

65) L.P. BLANCHARD, M.D. BAIJAL - Polym.Letters, 4, 837, (1966).

66)D.G.BUSH, L.J. KUNZELSAUER, S.H.MERRILL -Anal.Chem., 35, 1250, (1963).

67) A.J. HAVLIK, J. MOACANIN, I. OTTERNESS - J.Polym. Sci., A, 1, 2213, (1963).

68) V. MAGNASCO, M. ROSSI - J. Polym.Sci., 62, 5172, (1962).

69) D. KYRIACOU - Anal. Chem., 33, 153, (1961).

70) G.J. DEGEE, R.L. HARRIS, J.S. Mac KENZIE - J.A.C.S., 81, 3374, (1959).

71) C.N. REILLEY, L.J. PAPA - Anal.Chem., 34, 801, (1962).

72) L.J. PAPA, H.B. MARK, C.N. REILLEY -Anal.Chem., 1343, 1513,(1962).

73) S. SIGGIA, J.G. HANNA -Anal. Chem., 33, 896, (1961).

74) J.G. HENDRICKSON - Anal. Chem., 36, 126, (1964).

75)W.B. CRUMMETT - Anal. Chem., 34, 1147, (1962).

76) J.G. HANNA, S. SIGGIA - J.Polym.Sci., 56, 297, (1962).

77) F. WILLEBOORDSE, F.E. CRITCHFIELD - Anal. Chem., 36, 2270, (1964).

78) F. WILLEBOORDSE, R.L. MEEKER - Anal. Chem., 38, 854, (1966).

79) T.F. PAGE, W.E. BRESLER - Anal. Chem., 36, 1981, (1964).

80) J.D. INGHAM, D.D. LAWSON, S.L. MANATT, N.S. RAPP, J.P. HARDY - J.Macromol.Chem., 1, 75, (1965).

81) S.L. MANATT, D.D.LAWSON, J.D.INGHAM, N.S.RAPP, J.P. HARDY, Anal.Chem., 38, 1063, (1966).

82) L.E. St-PIERRE, C.C. PRICE - J.A.C.S., 78, 3432, (1956).

83) M. OSGAN, C.C. PRICE - J. Polym.Sci., 34, 153, (1959).

84) D.M. SIMONS, J.J. VERBANC - J. Polym.Sci., 44, 303, (1960).

85) C.C. PRICE, W.H. SNYDER - J.A.C.S., 83, 1773, (1961).

86) T.J. PROSSER - J.A.C.S., 83, 1701, (1961).

87) G.GEE, W.C.E.HIGGINSON, K.J. TAYLOR, M.W.TRENHOLME - J.Chem.Soc., 4298, (1961).

88) W.H. SNYDER, K.J. TAYLOR, N.S.CHU, C.C.PRICE - Trans.N.Y.Acad. Sci., 24, 341, (1962).

89) E.C. STEINER, R.R. PELLETIER, R.O. TRUCKS - J.A.C.S., 86, 4678, (1964).

90) A.J. HAVLIK, J.MOACANIN, I. OTTERNESS - J.P.L. Technical Report, (1962).

91) E.A. BURNS, R.F. MURACA, F. CHANG - J.P.L. Progress Report, (1958).

92) M.L.LAKHANPAL, B.E.CONWAY - J.Polym.Sci., 46, 75, (1960).

93) G.GEE - Chem. Ind., 676, (1959).

94) L.C. CASE - J.Phys.Chem., 62, 895, (1958).

95) R.J. MORRIS, H.E. PERSINGER - J.Polym.Sci., A, 1, 1041, (1963).

96) P. SCHLAPFER, T. AUDYKOWSKI, A. BUKOWIECKI - Schweiz.Arch. 15, 308, (1949).

97) R.G. CUNNINHAME, G.N. MALCOLM - J. phys.Chem., 65, 1454, (1961).

98) L.N. FERGUSON - J.A.C.S., 77, 5288, (1955).

99) R.F. BLANKS, J.M. PRAUSNITZ - J.Chem.Phys., 38, 1500, (1963).

100) B.E. CONWAY, J.P. NICHOLSON - Polymer, 5, 387, (1964).

101) J. MOACANIN - Polym.Reprints : 2, 1061 (1966).